

自修复超疏水材料构筑及其应用研究进展

王宇涛,连跃畅,赵生缘,刘文东*

(大连理工大学化学学院大连市智能化学重点实验室,辽宁大连116024)

摘要:超疏水材料因其优异的疏液性能已成功应用于防污、油水分离以及液体定向输运等领域。作为表面微纳结构与低表面能物质协同作用的结果,超疏水材料的表面疏液性质极易被物理损伤、紫外光照、化学腐蚀等条件破坏,极大限制了其实际应用。因此,开发可长期使用的超疏水材料已成为当前的研究热点。近十年来,研究人员通过赋予超疏水材料自修复性质来延长其使用寿命,不仅提升了材料的实用性能,还进一步拓展了其应用范围。本文对当前常用的自修复超疏水材料构筑方法进行了综述,并对该类材料的应用方向进行了总结,最后对自修复超疏水材料的发展方向及应用前景进行展望。

关键词:自修复;超疏水;防腐蚀;减阻;油水分离

中图分类号:O647;O631;O633 **文献标志码:**A

引用格式:王宇涛,连跃畅,赵生缘,等.自修复超疏水材料构筑及其应用研究进展[J].山东大学学报(理学版),2025,60(10):59-78.

Research progress on fabrication and application of self-healing superhydrophobic materials

WANG Yutao, LIAN Yuechang, ZHAO Shengyuan, LIU Wendong*

(Dalian Key Laboratory of Intelligent Chemistry, School of Chemistry, Dalian University of Technology, Dalian 116024, Liaoning, China)

Abstract: Superhydrophobic materials have been widely applied in anti-fouling, oil-water separation, and fluid manipulation due to their excellent liquid repellency. As a result of the synergistic effect between surface micro/nano structures and low surface energy substances, the surface wettability of superhydrophobic materials is highly susceptible to physical damage, UV irradiation, chemical corrosion, etc., which significantly limits their practical applications. Therefore, developing durable superhydrophobic materials is desirable. In the past decade, researchers have extended the service life of superhydrophobic materials by endowing them with self-healing properties, which not only enhances their practical performance but also broadens the application fields. In this review, an overview of the recent development of self-healing superhydrophobic materials focusing on fabrication strategies and possible applications is provided. Finally, an outlook on the future fabrication direction and application of self-healing superhydrophobic materials is presented.

Key words: self-healing; superhydrophobic; anti-corrosion; drag reduction; oil-water separation

0 引言

超疏水作为一种特殊的润湿现象,水滴在该类物质表面呈现近乎球形的表观形貌,且接触角大于 150° ,滚动角小于 10° 。超疏水材料优异的疏液性能主要归因于固体表面微纳粗糙结构与低表面能物质的协同作用^[1]。由于表面具有一定的粗糙度,因此气体会被吸附在表面凹槽中,形成“空气垫”,当液滴与表面接触时,“空气垫”会托住液滴,阻止其向粗糙结构的底部浸润,使液滴处于 Cassie-Baxter 接触状态而无法润湿表面^[2]。由于其表面优异的疏液性能,超疏水材料在防腐蚀、防结冰、自清洁及油水分离等领域展现出广阔的

收稿日期:2025-05-17;网络出版时间:2025-09-30 11:23:56

基金项目:国家自然科学基金青年科学基金项目(22205031);辽宁省自然科学基金计划项目面上项目(2022-MS-136);中央高校基本科研业务费资助项目(DUT25Z2533,DUT21RC(3)078)

第一作者:王宇涛(2000—),女,硕士研究生,研究方向为功能性超疏水材料。E-mail:1755450356@qq.com

*通信作者:刘文东(1987—),男,副教授,博士,研究方向为界面结构介导的可控粘附与组装。E-mail:liuwendong@dlut.edu.cn

应用前景,但在实际应用过程中仍面临机械稳定性不足和耐久性有限等挑战^[3-4]。因此,设计并构筑具有高耐久性的超疏水材料具有重要意义。

研究表明,造成超疏水性降低的原因主要分为以下3个方面:(1)物理撞击或机械磨损导致的微纳结构破坏,增大了固-液实际接触面积,无法维持液滴在表面的 Cassie-Baxter 接触状态;(2)由环境因素(如紫外线辐射、化学腐蚀等)引发的低表面能物质降解;(3)上述两种过程的协同作用^[5]。因此,维持或恢复液滴在表面的 Cassie-Baxter 接触状态,是确保超疏水材料性能长期稳定的关键所在。针对超疏水材料耐用性有限的问题,研究人员通过引入刚性的金属材料来制备抗机械磨损的多级物理结构、加入惰性疏水物质来延缓固有低表面能材料的降解以及构建整体式超疏水结构等构筑策略实现了超疏水材料稳定性的提升^[6]。尽管这些方法在一定程度上提升了超疏水材料的耐久性,但与实际应用需求之间仍有差距。

自然界中的生物体具有较好的自修复能力,例如荷叶、鸟羽和昆虫翅膀等,可通过蜡质层或被破坏的微纳结构的再生实现表面疏液性能的恢复与保持^[7]。受此启发,研究人员开发了自修复超疏水材料来提高其耐用性并延长其在实际应用中的使用寿命^[8]。这类材料主要通过多级物理结构中包埋低表面能物质或设计可逆物理结构来实现对材料受损的超疏水性能进行修复^[9],即当表面受到损伤时,包埋于材料中的低表面能物质可定向迁移至受损区域来降低表面能实现固有疏液性质的恢复,或通过物理结构的再生恢复原始形貌特征。

本文首先依据自修复机制对自修复超疏水材料的构筑策略进行了概述;继而对该类材料在不同领域的典型应用进行总结;最后对自修复超疏水材料的未来发展方向和技术挑战进行展望。

1 超疏水材料的自修复机制

自修复超疏水材料作为新一代功能材料,其优势在于能够显著延长使用寿命。该类材料在遭受物理损伤或化学降解后,可通过内在的自修复机制恢复其优异的疏液性能,从而实现材料表面性质的长期稳定。超疏水性主要源于以下两个关键因素的协同作用:一是微纳尺度粗糙结构,二是低表面能物质。因此,自修复超疏水材料的构筑策略须针对这3个方面进行设计:(1)低表面能物质的定向迁移;(2)微纳粗糙结构的再生;(3)以上两者的协同作用。

1.1 低表面能物质的定向迁移

对植物叶片表面蜡质层的研究发现,在微纳结构保持完整或没有受到严重破坏的情况下,超疏水性质的修复主要依赖于低表面能物质向表面的定向迁移^[10]。该种表面疏水性的丧失,本质是表面富含亲水性基团(—OH、—COOH等),导致表面能显著升高,形成热力学不稳定状态。此时,如图1所示,预先包埋在材料内部的低表面能物质(如氟硅烷、聚二甲基硅氧烷等)会在界面自由能差异的驱动下,或在外界刺激(如温度、紫外线辐射、湿度等)下,通过扩散或分子链段运动等方式向表面迁移^[11]。这些疏水分子或基团通过物理吸附或化学键合的方式在表面重新排布,取代原有的亲水基团,从而恢复表面的低表面能状态,实现超疏水性质的修复。

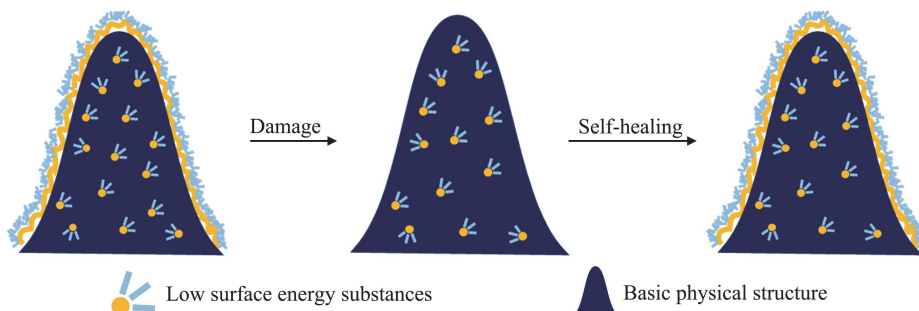


图1 基于低表面能物质迁移的超疏水表面自修复机制

Fig.1 Self-healing principle of superhydrophobic surfaces based on the transportation of low-surface energy substances

Sun 等^[12]采用蜂蜡(BW)作为相变材料,以硅藻壳作为载体材料,通过简单的喷涂方法成功制备了一种完全基于生物物质形状稳定相变材料的超疏水储热(superhydrophobic thermal energy storage, STES)涂层。这

种巧妙的设计实现了表面微纳结构与低表面能的协同作用:一方面,硅藻壳为表面提供了必要的微米级粗糙结构;另一方面,硅藻壳中吸附了含量高达 65% 的蜂蜡,赋予了材料低表面能特性,这种协同作用使得 STES 涂层展现出优异的超疏水性能,即 5 μL 水滴的静态水接触角大于 150° ,且滚动角小于 10° 。为验证涂层的自修复性,首先,用 30 min 的水流冲击试验损坏涂层,使之失去超疏水性,水接触角降至 132° ;之后在 80°C 烘箱中加热 20 min 进行自修复,水接触角变为 156° ,滚动角为 7° 。所制备材料自修复性能良好,即使经历 20 次损伤-修复循环后,涂层仍可实现表面性质的自修复(如图 2(a))。此外,将涂层浸入强酸及强碱溶液中 4 h 后,涂层因酸碱腐蚀而由超疏水变为疏水;在相同的热处理条件下,涂层仍能恢复超疏水状态,且该种化学腐蚀-修复过程也可重复进行达到 20 次循环(如图 2(b)、(c))。损伤-修复过程如图 2(d)所示:表面经酸碱浸泡后,低表面能的蜡质层被亲水化,表面富含 $-\text{OH}$ 基团,超疏水性能丧失;温度升高后,蜂蜡融化成液体,体积膨胀,且变得易于迁移,从而覆盖到亲水表面使其恢复低表面能特性,在短时间内完成超疏水性质的修复。凭借优异的自修复能力和多功能性,该涂层可用于电子设备的热管理、节能建筑、智能纺织品、热能收集系统、自清洁表面等。

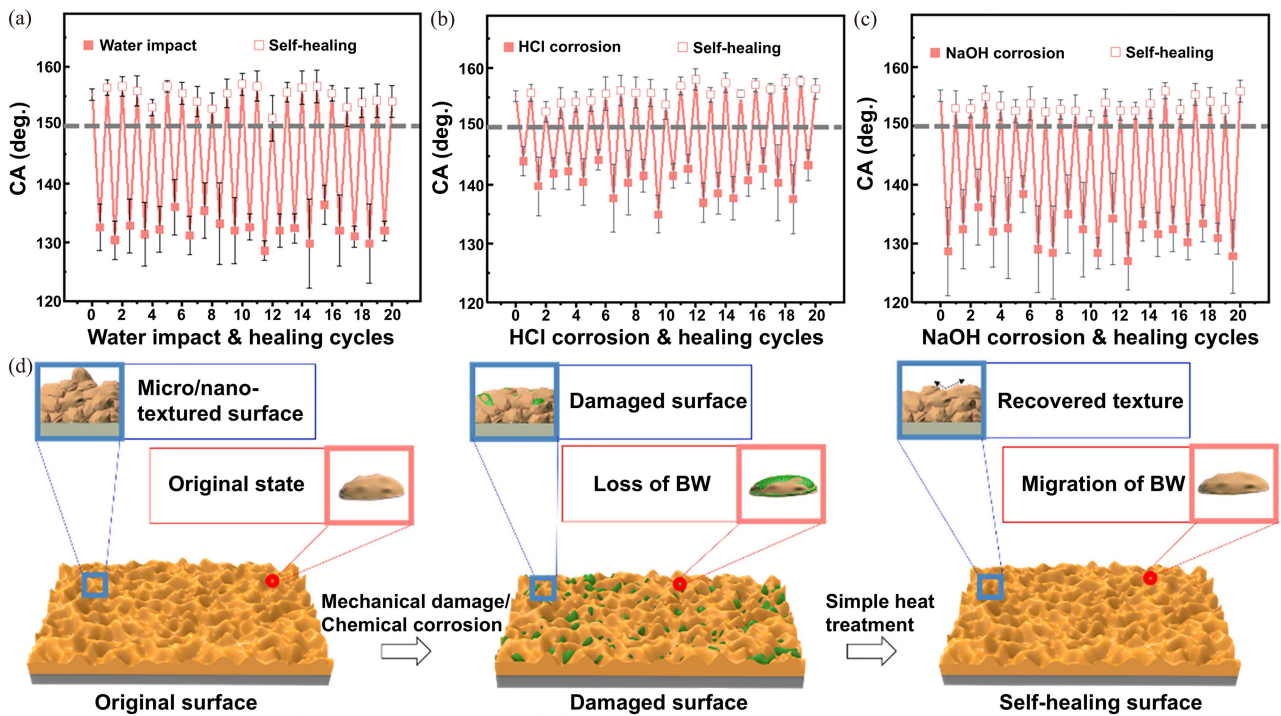


图 2 (a) STES 涂层表面的接触角 (CA) 与水流冲击损伤-修复循环的变化关系; (b) HCl 腐蚀-修复循环中涂层表面的 CA 变化; (c) NaOH 腐蚀-修复循环中涂层表面的 CA 变化; (d) STES 涂层的损伤-修复机制^[12]

Fig.2 (a) CA variation of the coating surface with water impact damage-repair cycles; (b) CA variation of the coating surface with HCl corrosion-repair cycles; (c) CA variation of the coating surface with NaOH corrosion damage-repair cycles; (d) scheme of the damage-repair process of the STES coating^[12]

受珊瑚虫自我保护策略的启发, Wen 等^[13]以泡沫铁为骨架,疏水性自修复聚氨酯 (SFPU) 和聚(偏二氟乙烯)纳米颗粒 (PVD-FNPs) 为构筑基元,通过喷涂工艺制备了具有超强耐磨性和自修复能力的超疏水摩擦纳米发电机 (ultra-wear-resistant superhydrophobic TENGs with sub-zero temperature self-healing capability, USSS-TENGs)。水滴在制得的纳米发电机表面的接触角为 161° ,滚动角为 1° ,展现出了优异的超疏水性质。在该工作中,泡沫铁的刚性突起结构能够优先接触异物并承受异物带来的应力,进而保护超疏水 SFPU-PVDF NPs 复合材料;与此同时,低表面能的 SFPU 充当粘合剂,一方面稳定复合材料结构;另一方面赋予涂层独特的自修复性能。利用 O_2 等离子体刻蚀模拟化学损伤评估涂层自修复能力,结果表明,刻蚀后的表面亲水性急剧增强,水接触角降至 0° ;室温下于真空环境静置 3 h 后,水滴在表面的接触角恢复至初始值;经过 30 个刻蚀-修复循环后,表面仍能维持超疏水性能。该涂层的自修复过程如下: O_2 等离子体蚀刻表面引入了许多极性基团,使得表面自由能增大,失去超疏水性质;SFPU 所具有的极低 T_g ,使其聚合物链在室温下具有良好的迁移率,在自由能差异的驱动下,迁移到受损部位,逐步包裹极性基团并降低表面能,最终使涂层恢

复到超疏水状态。所制备的 USSS-TENGs 在室温条件下表现出持久高效的自愈能力,确保了其在复杂应用场景中长期运行的可靠性。

除直接进行共混包埋外,将低表面能物质负载到多孔材料或微胶囊中,并以此作为材料的重要组成是构筑自修复超疏水材料的另一常用策略^[14]。

利用介孔 SiO_2 微球作容器,并通过真空浸渍法将疏水剂(全氟辛基三乙氧基硅烷, FAS-13)和缓蚀剂(苯并三唑, BTA)负载于其中,制备得到功能微球 F-HMS(BTA),而后将有机硅烷改性的二氧化硅溶胶与其共混并喷涂在金属基材上, Wang 等^[15]构建了 SMP@F-HMS(BTA)多功能超疏水自修复涂层。在 FAS-13 所赋予的低表面能及功能化微球形成的微纳多级结构的协同作用下,该涂层展现出优异的超疏水性质。水滴在涂层表面的接触角大于 150° 、滚动角小于 10° 。同时,该涂层还具有极低的粘附力(低于 0.09 mN)。使用 O_2 等离子体结合高温加热处理验证了涂层的自修复性能。 O_2 等离子体刻蚀处理后,表面富含亲水性的一OH、—COOH 等基团,涂层从超疏水状态转变到超亲水状态(水接触角为 0°); 200°C 加热处理后, FAS-13 从微球内部迁移到表面,降低涂层表面能,使之恢复超疏水状态,且经过 10 次循环后,涂层的水接触角仍然接近其初始值,实现了表面疏水性能的稳定修复。此外,将涂层在质量分数 3.5% NaCl 溶液中浸泡 7 d 后,由于粗糙结构的破坏和 Si—O—Si 键的水解,涂层的超疏水性逐渐下降,水接触角从 156° 下降到 140° ,但经过相同热处理后,超疏水性得到恢复,展现出该涂层对不同严苛环境的适用性。

Chen 等^[16]采用一步乳液-溶剂扩散法,将疏水偶联剂(FAS-13)和紫外线吸收剂(Tinuvin 400)共价接枝到二氧化硅壳层结构,而后将其均匀分散到水性硅树脂中制备了具有优异超疏水性能的织物。纯水在该表面的静态水接触角达 155° ,滚动角仅为 7° 。同时,该涂层对一些日常液体(如橙汁、牛奶、酱油、茶、咖啡及饱和盐水等)表现出突出的排斥性。耐久性测试表明,所制备涂层具有出色的耐用性,经过酸性或碱性液体处理(pH 1~13)、不同温度($0\sim 120^\circ\text{C}$)下加热以及 10 次标准洗涤后,涂层仍具有优异的超疏水性质。另外,由于微胶囊壳层结构接枝了具有紫外吸收特性的 Tinuvin 400,使得涂层在 250~350 nm 波段展现出显著的光屏蔽效果,赋予了其光照稳定性。经过 168 h 的加速老化测试,表面仍然保持超疏水性,展现出很好的紫外线防护性能,使其在太阳辐射下的实际应用中更有前景。化学侵蚀和机械磨损实验表明该涂层具有自修复性能。当涂层经表面活性剂(Triton X-100,质量分数为 3%)处理 30 min 后,水滴在表面的接触角下降至 65° ;将被污染的涂层于 80°C 加热 15 min 后,超疏水性能完全恢复。类似地,表面在 10 kPa 压力下经砂纸磨损后,水滴接触角下降至 135° ,而经过 80°C 热处理 30 min 即可实现性能修复。在上述两种情况下,涂层表面经多次损伤降解后,其超疏水性质均可通过 80°C 热处理实现恢复。这种自修复特性源于微胶囊壳层中柔性分子链的热致迁移行为;当涂层表面的疏水物质受到破坏时,储存的疏水组分在加热条件下向表面扩散,降低表面自由能实现超疏水性质的重构。由于材料的多功能集成特性,该方法为开发户外智能纺织品(如高海拔防护服、自清洁帐篷等)提供了高效且可持续的解决方案。

利用相似的策略, Yan 等^[17]通过整合疏水性聚氨酯、封装 1H, 1H, 2H, 2H-全氟辛基三乙氧基硅烷(FAS)的聚磷腈微球和氨基功能化碳纳米管,制备了一种可穿戴式超疏水织物传感器。该工作以聚苯乙烯-甲基丙烯酸为模板、六氯环三磷腈(HCCP)/双酚 S(SDP)为反应单体,通过界面聚合及模板蚀刻法,制备了负载 FAS 的中空聚磷腈微胶囊。将制备的微胶囊与疏水性聚氨酯以及氨基功能化碳纳米管混合,而后辊涂在棉织物表面即可得到多功能超疏水涂层。当表面因机械磨损而失去超疏水性时,在近红外光照射下,封装在聚磷腈微球中的 FAS 释放出来,并迁移到受损区域,重新降低表面能,实现超疏水性质的恢复。此外,该织物具有良好的阻燃性,极限氧指数提高至 27.4%。当用作火灾警报传感器时,它可以在 2 s 内检测到火灾。而且,该柔性涂层还可以良好的灵敏度检测人体动作,使其在可穿戴设备中也展现出广阔的应用前景。

上述自修复超疏水表面中都含有氟化物,尽管氟化物在自修复超疏水表面中表现出优异的性能,然而,其对环境造成的危害不容忽视^[18]。研究表明,氟化物在环境中具有保留时间长的特性,可通过生物累积效应对动植物和人类健康造成长期危害^[19]。因此,开发环境友好型的无氟自修复超疏水材料更益于实际使用,可进一步拓宽超疏水材料的应用领域。

CeliK 等^[20]通过喷涂未改性的 SiO_2 纳米粒子与巴西棕榈蜡混合物构建了一种环境友好型的自修复超疏水涂层。喷涂过程中的溶剂蒸发诱导蜡和纳米颗粒自组装形成微纳多级结构,再结合蜡的低表面能特性,

使得水滴(5 μL)在表面上的接触角高达 167° ,而滚动角低至 4° 。所制备涂层经机械磨损导致表面形貌破坏,致使亲水性纳米粒子暴露在外,且涂层原本的粗糙结构发生坍塌而使得涂层变得光滑,从而失去超疏水性质。将受损涂层在 90°C 加热 1 min 后,棕榈蜡熔融并迁移至纳米粒子表面,恢复低表面能特性,超疏水性质得到恢复,水接触角增至 170° ,滚动角低至 1° ;这种机械磨损-热修复过程可稳定进行达 10 次循环。此外,将受损涂层在 60°C 低温下静置 18 h,其超疏水性仍可恢复,展示出其在恶劣环境下应用于食品包装、医疗设备等领域中的长期防护潜力。

近来,Zhang 等^[21]将激光加工与喷涂相结合,开发了一种环境友好、无氟且坚固的自修复超疏水表面。首先,通过激光加工在金属表面构建周期性微柱阵列结构,随后喷涂由环氧树脂、十六烷基三甲氧基硅烷(HDTMS)和 γ -氨基三乙氧基硅烷修饰的氧化亚铜组成的悬浮液,形成复合涂层。微柱阵列产生的机械互锁效应增强了涂层与基材间的界面结合强度,同时作为“盔甲”有效保护了表层的纳米结构,赋予了超疏水表面优异的机械耐久性。测试结果表明,经过 50 次砂纸磨损(磨损距离达 10 m)和 50 次胶带剥离循环后,涂层仍具有超疏水性质(CA 为 152°)。此外,当涂层受到化学损伤和油污污染后,可通过加热处理修复其疏液性。利用等离子体刻蚀处理后,涂层表面的含氧基团剧烈增加致使涂层转变为超亲水状态;将亲水涂层于 60°C 加热处理,HDTMS 分子可迁移至表面,其提供的疏水烷基链(C—H 链)使得涂层表面的表面能降低,从而恢复超疏水性质。该等离子体刻蚀-加热自修复过程可重复进行 20 个循环而不影响材料的超疏水性能。此外,XPS 表征也证实了涂层的自修复机制:等离子体处理后表面 O/C 原子比从 0.17 升高到 0.45,证实了亲水性含氧基团的增加;而加热处理后 O/C 原子比下降至 0.25,表明疏水组分在表面的富集。对于油污污染的情况,简单热处理后即可使表面恢复超疏水状态,且 10 次污染-修复循环后,接触角仍保持在 150° 以上,表明该超疏水表面在重复性化学、物理损伤下仍能维持优异的稳定性和自修复能力,展现了其在海洋工程、医疗器械等环境中长期应用的潜力。

使用无氟材料来制备超疏水表面,显著拓展了其应用领域,特别是在环境治理方面,如海洋漏油清理、燃料净化和工业水处理等^[22-23]。

基于低表面能物质迁移的自修复超疏水表面,其一大优势为修复机制简单,在物理粗糙结构基本完好的前提下,仅需施加外部刺激即可促使预包埋的低表面能物质迁移至表面,从而恢复超疏水性。目前常用的低表面能物质包括氟代烷基硅烷、天然蜡、人造蜡、含疏水链段的聚合物以及烷烃等。表 1 汇总了部分常见物质的表面能和迁移速率信息^[24],以便根据需求选择适当的目标物质。然而,该类超疏水材料在实际应用时仍存在一定的局限性:(1)表面性质恢复依赖结构的完整性,当物理结构受到严重的不可逆损伤(如磨损、断裂等)时,即使表面恢复低表面能特性,也无法重建液滴在表面上的 Cassie-Baxter 接触状态,超疏水性质无法恢复,因此,在构筑超疏水表面时,保证材料本身具有足够的机械强度和耐磨性至关重要;(2)依赖基体材料,在具有孔道或链段运动能力的聚合物基体(如 PDMS、含氟聚合物)中,低表面能物质的迁移效果更好,相反,在刚性、致密的无机材料或陶瓷等材料中其迁移将非常困难;(3)修复次数有限且修复速度较慢,预包埋的低表面能物质有限,且迁移行为通常是动力学缓慢过程,无法满足长期且快速恢复性能的应用场景^[25]。因此,进一步探索更高效的自修复过程仍十分重要。

表 1 常见低表面能物质的表面能及迁移速率

Table 1 Surface energy and migration rate of common low surface energy substances

低表面能物质	表面能/($\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$)	迁移速率*	参考文献
FAS-13	10~15	低	[15-16, 26]
FAS-12	10~15	低	[17, 26]
蜂蜡(8~10 $^\circ\text{C}$)	45	高	[27]
巴西棕榈蜡	28~32	高	[20, 28]
HDTMS	20~25	低	[21, 29]
PDMS	20~22	低	[30]
正十八烷	23~28	高	[31]
PTFE	18~19	极低	[32]

FAS-13、FAS-12、HDTMS 中含有高反应活性的基团,能通过化学键合方式牢固地锚定在基底表面,且物质间易通过 Si—O—Si 键形成交联网络,迁移性低;PDMS 交联网络中存在游离组分,可缓慢迁移至表面;蜂

蜡、巴西棕榈蜡、正十八烷等物质通过物理吸附固定在涂层中,迁移性高;PTFE 分子链高度有序且呈螺旋构象,无游离组分,几乎无迁移能力。

1.2 多级结构的再生

除了依赖化学组成修复超疏水性能外,表面粗糙度或多级结构的再生也是修复超疏水性质的策略之一。如图 3 所示,当表面微纳结构被破坏时,通过外部刺激诱导涂层内部组分重排来重构表面粗糙度,是恢复材料超疏水性质的有效途径^[33]。这一自修复策略所面临的挑战在于如何在不同尺度上(从纳米到微米级)重新生成固有的多级结构。本部分中,我们将对如何实现超疏水表面多级结构的再生进行概述。

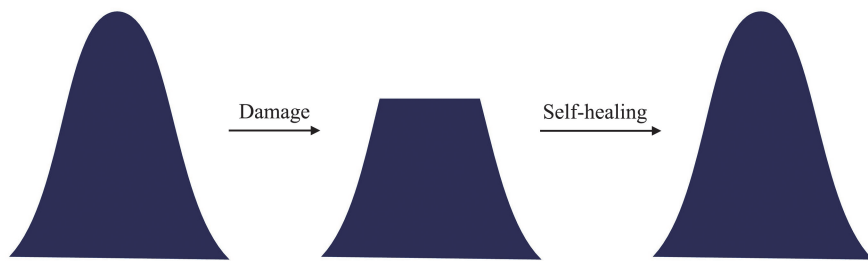


图 3 基于多级结构再生的超疏水表面自修复机制

Fig.3 Self-healing principle of superhydrophobic surfaces based on the regeneration of hierarchical topography

Wang 等^[34]将 3-甲基丙烯酰氧丙基三甲氧基硅烷(KH570)修饰的纳米 SiO₂与取向碳纳米管束(ACNTB)结合,制备了具有稳定多级结构的 ACNTB—SiO₂—KH570 颗粒,再将其与环氧树脂(EP)混合,开发了一种具有自修复功能的超疏水涂层。该复合涂层中,ACNTB—SiO₂—KH570 颗粒提供了必要的多级结构,而疏水分子 KH570 则提供了低表面能,二者协同赋予了涂层以超疏水特性,4 μL 水滴接触角高达 160°,滚动角低至 3°。所制备涂层还展现出很好的机械稳定性。在 100 g 载荷下,用 800 目砂纸磨损涂层 300 次后,水滴在表面仍保持 150°的接触角和约 8°的滚动角。当材料表面受到胶带剥离的损伤后,疏水性能会有所下降,接触角降至 123°,滚动角增至约 40°;但是在 300 °C 加热 9 h 后,涂层展现出自修复性能,水接触角恢复至 160°,滚动角降至 1°左右,实现了超疏水性质的完全恢复。SEM 表征表明:涂层受损后,纳米颗粒消失,表面可见颗粒脱落形成的孔洞,证明粗糙物理结构的丧失影响了超疏水性能。加热处理后,纳米颗粒重新出现,表面恢复粗糙结构,这是因为加热过程促使 EP 部分分解,使得 ACNTB—SiO₂—KH570 颗粒暴露在表面;同时,高温削弱了碳纳米管与颗粒间的相互作用,且由 EP 分解产生的气体进一步促进了颗粒向涂层表面的运输和组装,重构了涂层表面的粗糙结构。此外,这种基于物理结构再生的自修复能力在多次损伤-修复循环后仍能保持稳定,确保了该涂层在工业设备、油气管道、航空航天部件及海洋工程等严苛场景中的应用潜力。

然而,当表面遭受严重的机械损伤,例如切口宽度或深度超过数十微米时,上述物理结构重构的方式便不再有效,单纯依靠涂层中组分重排难以完全恢复表面性能^[35]。因此,涂层必须具有一定的厚度来提供充足的修复材料,且修复过程还需包含整个涂层结构自愈。

Fu 等^[36]将可自修复的 PDMS 基聚脲(PDMS-PUa)、多壁碳纳米管(MWCNTs)和食盐混合后浇铸成型,再通过溶剂蒸发和盐模板去除法构建了一种稳定且多孔的自修复超疏水泡沫。MWCNTs 作为刚性纳米填料提升了超疏水泡沫的机械性能和结构稳定性,同时可在高温下保持泡沫微纳结构的完整性,维持材料的超疏水特性。此外,MWCNTs 具有优异的光热转换能力,在阳光照射下能迅速升温至 60 °C,这一特性促进了超疏水泡沫对化学和机械损伤的自修复。用 O₂ 等离子体处理泡沫表面后,极性亲水基团的产生使表面变为超亲水状态,水接触角降至 0°;室温下,PDMS 链会自发向受损表面迁移,而极性基团则扩散至材料内部,48 h 内接触角即可恢复至 151°左右。同时,由于材料中富含 PDMS-PUa 成分,该泡沫材料在经历 16 次等离子体刻蚀-50 °C 修复循环后仍可保持超疏水性质。此外,当泡沫被刀切成两半后,仅需将两个断裂面轻轻压在一起并于室温下修复 72 h,断裂的泡沫即可重新连接在一起。修复区域的水接触角和滚动角分别达到 153°和 6°,与原始材料无明显差异。这主要是由于泡沫材料内外侧的组成相似,断裂面中含有丰富的 PDMS-PUa 链;当断裂面相互接触时,聚合物链间的氢键逐渐发生重组,从而实现泡沫的愈合。

Tao 等^[37]通过将双交联超分子硅树脂(BPDI)与疏水 SiO₂ 纳米粒子复合,采用简单的喷涂方法制备了

一种室温自愈、坚固的超疏水涂层。在超分子设计中,选择 PDMS 作为软段基材,提供足够的链段迁移率和低表面能,而动态氮配位硼氧键与多个氢键的协同作用显著提升了材料的自修复能力,改善了涂层与基底间的结合强度。所制备的有机硅树脂由于具有独特的双交联超分子结构,因此具有出色的可回收性(可循环利用率超过 95%)、疏水性(水接触角达 120°)、高附着力(对多种基底的粘接强度达 $1.5 \sim 3.0$ MPa),尤其是室温下可自发修复划痕损伤。将上述有机硅树脂与 SiO_2 纳米粒子共混,即可赋予复合涂层表面典型的荷叶状微纳结构;表面平均粗糙度达到 105 nm,水静态接触角提升到 159° ,滚动角小于 5° ,展现出优异的超疏水特性。该涂层在等离子体刻蚀后,只需要在室温下静置 12 h,水接触角即可由 0° (超亲水态)恢复至 150° (超疏水态),且这种自修复过程可重复循环 7 次。该过程中,等离子体刻蚀使得涂层表面的疏水物质氧化,产生亲水性基团,将复合涂层表面转变为超亲水;而后,利用 PDMS 链段的高迁移率,促使疏水链段迁移到表面的损伤区域,覆盖原来的亲水性基团,在室温下实现表面重组,即可在一定时间后修复超疏水性质。此外,使用医用刀片将 BPDI 薄膜切成两片后,分别用红色、蓝色染料进行染色,两个碎片在室温下接触 12 h 后,接触位置愈合,且愈合后的区域不会因弯曲和扭曲而发生断裂,展现出氢键和动态氮配位硼氧键的强相互作用。这种结合了室温自愈与高耐久性的超疏水涂层在自清洁、防污及多基材适用性方面展现出广阔应用前景。

另一种表面形貌再生的策略是利用形状记忆聚合物(shape memory polymers, SMPs)构筑微纳结构。作为智能响应性材料,SMPs 能够在光、热等外部刺激下,从暂时变形的形状中恢复至其原始形态^[38]。将 SMPs 这一特性整合到超疏水表面构筑,即可在表面结构因机械损伤而发生形变时,通过施加外部刺激触发材料的形状记忆效应实现超疏水性质的修复^[39]。

以 SMPs 作为构筑材料,Zhang 等^[40]利用翻模法制备了均匀排列的微柱阵列,以此构建了一种具有动态润湿调控功能的超疏水表面。所制备微柱的直径、高度和柱间距分别为 3、10 和 10 μm ,微柱结构的高长径比提供了高的空气/液体界面比例,再与负载到结构中的低表面能物质协同作用,赋予了所制备表面以优异的超疏水性质。6 μL 水滴在该表面上的接触角达到 156° ,滚动角仅为 5° 。研究发现,当微柱阵列受压发生形变时,表面结构由直立状态转变为坍塌状态,致使空气/液体界面比例降低,表面失去超疏水性能,相同体积水滴的接触角降至 111° ,且呈现钉扎状态。将形变的表面于 120°C 加热处理 343 s,坍塌的微柱即可恢复到初始的直立形态,进而实现表面超疏水性质的修复。此外,进一步利用模板压印技术在微柱阵列表面构建点阵图案,使得图案区域微柱坍塌,而非图案区域则维持微柱的直立结构,实现了对表面润湿行为的调控。水滴在图案区域的接触角仍能达到 153° ,但液滴与基底间的粘附显著增强,即便将样品翻转,液滴仍以大于 150° 的接触角钉扎到表面上,实现了高粘附超疏水润湿状态;对图案化表面进行加热处理,坍塌微柱恢复直立状态,表面则可转变为低粘附超疏水状态;这种低粘附-高粘附超疏水状态之间可进行多次重复转换,证明了 SMPs 材料出色的修复能力,为拓展超疏水材料在液滴操控领域的应用提供了新的思路。

Zhang 等^[41]利用激光直写技术对 SMP 印章表面进行刻蚀形成微网格结构,而后进行化学改性,使原本亲水的印章表面具有超疏水性能。首先,将环氧树脂、正辛胺和间甲苯二甲胺精确混合后注入模具、固化,获得 SMP 印章;而后,利用 355 nm 纳秒紫外激光烧蚀印章表面形成微网格结构,将表面碎屑完全去除后,采用全氟烷烃对 SMP 印章表面进行改性处理,进一步降低样品表面能,使印章具有超疏水性质。改性后的 SMP 印章,其水接触角达到 153° 。当对表面进行垂直热压时,印章表面的微观组织发生形变,水滴变为 Wenzel 状态,超疏水性丧失(图 4(a))。而经过加热处理,表面结构恢复至初始状态;同时,水滴恢复了 Cassie-Baxter 模式,超疏水性得到恢复。

此外,Wang 等^[42]还设计开发了一种可通过热响应改变其形态的超双疏表面,它不仅可以排斥水,还可以排斥低表面张力液体。使用基于硫醇-烯炔/丙烯酸酯的热响应 SMP 作为构筑材料,结合光刻和反应离子蚀刻,制备了具有六方排布的蘑菇状的结构(图 4(b))。使用全氟癸基三氯硅烷对表面进行修饰,赋予其低表面能特性。通过压缩-加热愈合,蘑菇状结构可在塌陷状(图 4(c))和直立状(图 4(d))两种形态间进行可逆转换。随着两种形态间的转换,水和正十六烷也表现出不同的润湿行为。当微柱保持直立时,水和正十六烷都保持低粘附的 Cassie-Baxter 状态。微柱塌陷后,水滴仍保持 Cassie-Baxter 状态,表现出 17° 的滚动角(图 4(e))。相比之下,正十六烷润湿表面呈现 Wenzel 状态,液滴在表面不可滚动(图 4(f))。这种可逆润湿性转变的超双疏表面在液体重复擦写、可控药物释放体系、液-液分离膜、芯片实验室设备和生物传感器等方面具有巨大的应用潜力。

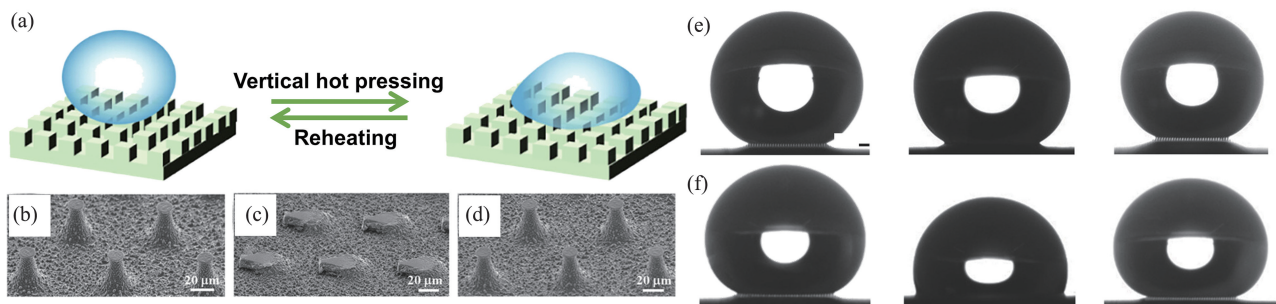


图4 (a)垂直热压前后印章表面润湿性模型的比较^[41];压缩-加热愈合过程中SMP微柱的SEM图像,(b)原始、(c)变形和(d)恢复后^[41];水(e)和正十六烷液滴(f)在不同柱结构表面上的接触角照片^[42]

Fig.4 (a) Comparison of stamp surface wettability models before and after vertical thermal pressure^[41]; SEM images of SMP pillars in the original (b), deformed (c), and recovered morphologies (d)^[41]; water (e) and *n*-hexadecane (f) droplets on the surface correspond to different pillar morphologies^[42]

类似地,Zhang等^[43]设计了一种具有双层结构且自修复性能优异的超双疏涂层,并将其应用于镁合金的长期腐蚀防护。首先,将含有蜡微粒和BTA缓蚀剂的SMP乳液刮涂到镁合金表面,形成SMP-BTA层;而后将氟化凹凸棒石(attapulgite)悬浮液喷涂到SMP-BTA涂层上,形成fluoroATP涂层,实现具有双层结构的超双疏涂层的构筑。在涂层表面上,体积为10 μL 的3.5% NaCl溶液和正十六烷的接触角分别达到 160° 和 155° ,滚动角则分别低至 2° 和 10° ,展现出突出的超双疏特点。同时,该涂层对各种物理损伤也表现出优异的自修复能力。用锋利的手术刀片刮擦涂层形成1 cm长的划痕,而后将损伤的表面依次在 65°C 和 80°C 加热30 min即可触发自修复过程。电化学阻抗谱图表明,修复后涂层的阻抗值和初始涂层无明显差异,且在10个划伤-修复循环后,涂层的阻抗值仍可完全恢复到初始水平。超双疏涂层优异的自修复性能主要源于SMP的形状记忆能力和蜡微粒的协同作用。SMP的玻璃化转变温度为 60°C ,蜡微粒的熔点为 $77\sim 82^\circ\text{C}$,二者结合形成了温度响应梯度,实现了不同温度下分子链运动与蜡熔融流动的协同修复;加热处理时,SMP-BTA层的划痕宽度从 $30\ \mu\text{m}$ 收缩至 $7\ \mu\text{m}$,底层划痕的修复过程带动fluoroATP层微观结构的部分重建,实现表面疏液性质修复。

本部分概述了基于表面粗糙度或多级结构再生来恢复超疏水性质的自修复机制。与依赖低表面能物质迁移的化学修复不同,该修复机制的关键在于利用外部刺激(如热、光)诱导材料内的组分重构或触发形状记忆效应(SMPs),从而在微纳尺度上修复受损的物理结构。然而,对于十分严重的物理损伤(如宽深切口),物理结构的再生能力会发生显著下降甚至失效,这需要在发展更智能的材料的同时探索温和、高效和局域化的刺激方式,并着重研究结构再生机制与化学修复机制的协同耦合,构筑出能全面应对复杂损伤的坚固自修复超疏水表面。

1.3 物理结构与表面化学协同作用

除了上述仅依赖低表面能物质迁移或表面粗糙结构再生的单一修复策略外,研究人员还尝试将这两种修复策略结合起来,开发出具有双重自修复功能的超疏水表面。这种协同修复策略能够同时应对化学组成损伤和微观结构破坏,进而显著提升了涂层的综合防护性能^[44-46],如图5所示。

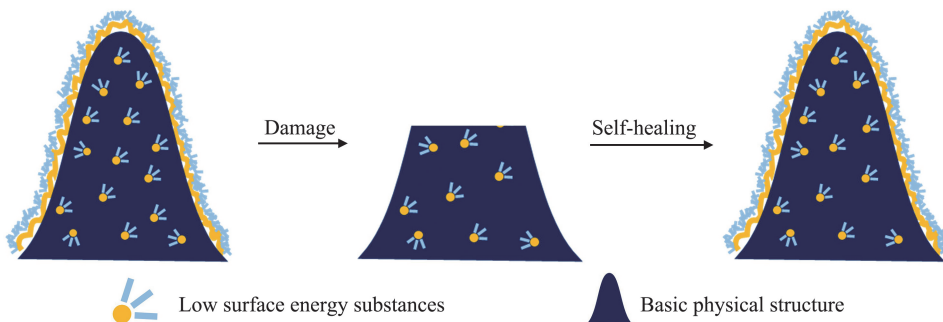


图5 基于低表面能物质迁移和粗糙结构再生协同的超疏水表面自修复机制

Fig.5 Self-healing principle of superhydrophobic surfaces based on the coordination of low-surface energy substances transportation and rough topography regeneration

Pan 等^[47]以形状记忆微柱阵列为基底并在其表面修饰封装有 FAS-12 的 pH 响应性微胶囊 (F-MC), 开发了一种不仅可以修复微观结构, 还可以修复受损表面化学的智能超疏水表面。当制备的超疏水表面受到按压时, 表面粗糙度由于微柱结构坍塌转变为相对平坦的形态而降低, 导致水滴的静态接触角从 153° 降至 105° (图 6(a)); 将以上样品于 105°C (高于 SMP 的玻璃化转变温度) 加热 5 min, 坍塌的微柱完全恢复到原始的直立结构, 表面恢复超疏水特性 (图 6(b))。该表面经过 10 次按压-恢复循环后, 仍能保持优异的超疏水性质, 水接触角维持在 152° , 滑动角略有增加 (图 6(c)、(d))。此外, 用 O_2 等离子体处理超疏水表面后, 表面化学物质因氧化而转变为亲水状态, 水接触角下降至 23° ; 将受损表面浸入 $\text{pH}=3$ 的 HCl 溶液中, 微胶囊壳层的聚(2-二乙氨基乙基甲基丙烯酸酯) (PDEAEMA) 因氨基质子化而溶胀, 封装的 FAS-12 分子通过外壳上的微孔释放并降低微柱表面能, 使得表面恢复超疏水性质 (图 6(e)); 水滴在修复后表面上的接触角和滑动角分别达到 152° 和 10° , 且该过程可重复 7 个循环 (图 6(f))。

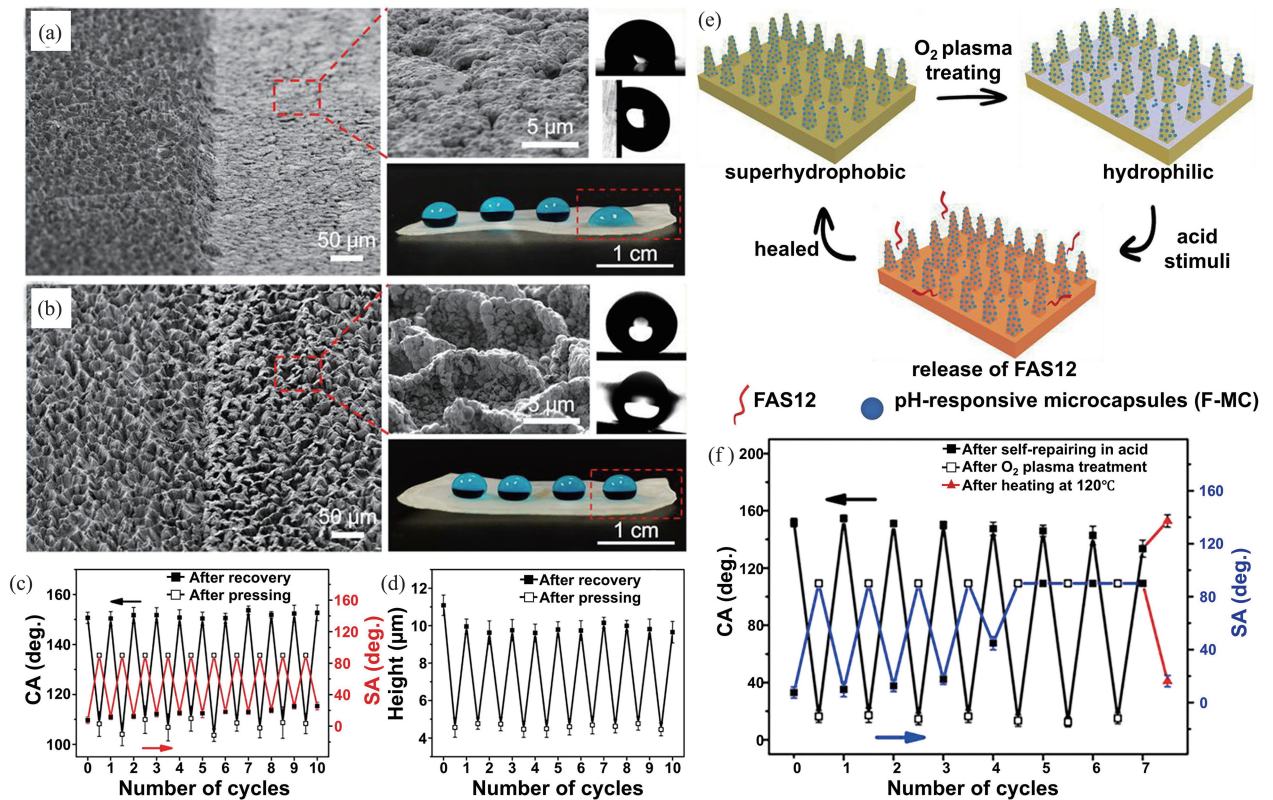


图 6 (a) 局部压损后表面的 SEM 图像 (左) 以及水滴在塌陷区域上的光学照片 (右); (b) 表面微柱恢复区域上的 SEM 图像 (左) 以及水滴在该区域上的光学照片 (右); (c) 在 10 次连续的压制-恢复过程中表面 CA 和 SA 的变化; (d) 表面在连续 10 次压制-恢复过程中微柱高度的变化; (e) 智能超疏水表面修复化学损伤的示意图; (f) 表面在连续 7 次 O_2 等离子体处理-表面化学修复过程后 CA 和 SA 的变化^[47]

Fig.6 (a) SEM image (left) and optical image (right) of the surface after localized pressing (collapsed micropillars on the right half), water droplets pin on the pressed area; (b) SEM image (left) and optical image (right) of the surface after recovery, water droplets sit onto the recovered area in spherical shape; (c) variation of CA and SA after ten consecutive pressing/recovery processes; (d) variation of micropillar height after ten consecutive pressing/recovery processes; (e) schematic diagram of smart superhydrophobic surface for repairing chemical damage; (f) variation of CA and SA of the surface after seven consecutive oxygen plasma treatment/surface chemistry repair processes^[47]

此外, Zhang 等^[48]制备出一种具有光热自修复能力的超疏水涂层。该涂层整体由两层功能层构成, 底层为含有 BTA 缓蚀剂和微晶蜡微粒的 SMP 基层, 上层为 FAS 和四乙氧基硅烷改性的多壁碳纳米管 (PF-POS@MWCNTs) 涂层。该涂层具有很好的超疏水性, 其静态水接触角高达 155.4° , 滑动角低至 4° 。研究人员通过两种方式对涂层的自修复能力进行了评估。首先, 采用 O_2 等离子体对表面进行亲水处理, 而后在 1 个太阳强度下照射 10 min, 涂层的水接触角由 0° 恢复至 155° , 同时, 这种化学损伤-修复过程重复 10 次循环后, 涂层也能够完全恢复原来的超疏水性, 表明涂层对循环化学损伤具有出色的自修复能力。当使用手术刀刮擦表面产生微观结构损伤时, 受损涂层的超疏水性受到影响, 水接触角降低, 但仅需在 3 个太阳光强度下

照射 5 min, 裂缝即可消失, 涂层表面微纳结构再生, 同时水接触角也可恢复至其初始值。从电化学阻抗谱图也可看到, 当涂层的微观结构受损时, 涂层的阻抗值相应降低, 失去对镁合金的保护力; 当涂层自修复后, 阻抗模量曲线与初始涂层的曲线完全重叠, 展现出涂层对微观结构具有出色的自修复能力, 而且该过程也可重复进行 10 个循环, 直至涂层无法再进行自修复。这种快速、高效的自修复能力源于 MWCNTs 优异的光热转换能力, 使得涂层可在短时间的光照下迅速升高表面温度, 促进自修复剂向表面的迁移, 而当温度超过了 SMP 的玻璃化转变温度和微晶蜡的熔点 (70~80 °C) 时, 就会诱导底层 SMP 的形状记忆效应, 随着底层微观结构损伤的闭合, 上层 PF-POS@MWCNTs 涂层的微观结构损伤也实现了自我修复。

实现对物理损伤和化学损伤的双重修复, 是自修复超疏水材料领域的重大进步。低表面能物质迁移与物理结构再生的有效协同, 显著提升了材料的耐久性、经济性和实用性, 为其在更广泛、更严苛的工业与生活场景中实现大规模应用奠定了基础。

2 自修复超疏水表面的应用

自修复超疏水材料因其独特的性能优势而备受关注, 这也为将其应用于诸多实际领域提供了可能^[49-51]。在本部分中, 我们将对该类材料在主要领域中的应用进行概述。

2.1 抗腐蚀

腐蚀是各类材料在实际应用中面临的重要挑战, 尤其是金属材料更易受到各种外部条件的侵蚀, 因此, 材料腐蚀也为各类生产生活活动带来了巨大的经济损失。目前, 聚合物防护涂层逐渐成为金属防腐的主流, 其通过物理阻隔作用有效抑制了腐蚀介质与金属材料间的直接接触; 然而, 聚合物涂层对腐蚀性离子的阻隔能力较差, 在长期使用过程中仍会导致金属材料受到侵蚀。近年来, 超疏水材料的发展为金属防腐领域带来了新的机遇。液体在超疏水表面呈 Cassie-Baxter 润湿状态, 即表面的微/纳粗糙结构在材料与液体间形成气垫, 有效的减少腐蚀介质与基底的接触面积, 从而实现防腐蚀作用^[52-54]。同时, 超疏水表面的自修复能力可在受损后自主恢复其防护性能, 进一步延长材料的使用寿命, 在航海装备、渔业设施等的防腐蚀方面具有重要应用前景。

Yuan 等^[55]将飞秒激光烧蚀与热处理工艺相结合, 在铝基底上成功制备了具有优异抗腐蚀和自修复性的超疏水表面。首先, 利用飞秒激光烧蚀技术在铝基底上构筑网格图案, 烧蚀过程产生的纳米颗粒在图案化结构表面沉积, 形成类荷叶表面的多级微纳结构; 随后, 对图案化表面进行加热处理以降低其表面能。粗糙结构和低表面能的协同赋予了图案化区域以超疏水性质。置于图案化超疏水表面上的水滴呈 Cassie-Baxter 润湿状态, 接触角大于 160°, 滚动角小于 5°。将铝板、激光烧蚀后的铝表面及超疏水铝基底浸泡至 5% CuCl₂ 溶液中 3 min 后, 未经处理的铝板(图 7(a))和烧蚀后的铝表面(图 7(b))被铜完全覆盖, 相反, 超疏水区域结构与性质保持完好, 未见明显颜色变化(图 7(c)), 表明该种超疏水表面具有卓越的抗腐蚀性能(图 7(a))。抗腐蚀机制: 微纳多级结构在固-液界面形成了稳定气垫层, 抑制了液体在表面的铺展, 减少了铝表面与腐蚀剂的实际接触面积, 进而产生有效的抗腐蚀效果。此外, 所制备的超疏水表面还具有独特的自修复性能。将超疏水铝表面于 40 °C 超声清洗 4 h 后, 图案化表面因水渗入微结构间隙而暂时丧失超疏水性能, 但于室温下放置 6 h 或 100 °C 加热 2 min 后, 结构间隙中的水层自然蒸发, 重新构建起气垫结构, 实现超疏水性质的修复, 接触角可恢复至 160°。

Li 等^[56]将聚多巴胺(PDA)功能化的 Cu²⁺掺杂氧化石墨烯(GO)、十八烷胺(ODA)和 PDMS 相结合制备了一种可修复化学、物理损伤后的超疏水性和微观结构的自修复超疏水涂层。由于石墨烯形成的微纳结构和低表面能物质 ODA、PDMS 的协同作用, 涂层展现出优异的疏液性, 表面上的水接触角达到 158°, 滚动角低至 4°。当涂层受到 O₂ 等离子体蚀刻处理而变得亲水时, ODA/PDMS 分子可在光照下通过重排, 实现 10 min 内超疏水性完全修复, 且在 20 次损伤-修复循环后仍保持稳定。为验证其抗腐蚀效果, 分别将裸露和覆盖有涂层的 Mg 合金在 3.5% NaCl 溶液中浸泡。从图 7(d)中可以看出, 有涂层保护的 Mg 合金具有最高的腐蚀电位和最低的腐蚀电流密度, 表明超疏水涂层具有优异的抗腐蚀性能。此外, 有涂层的 Mg 合金极化电阻 R_p 高达 7 410 kΩ·cm⁻², 比裸露 Mg 合金的极化电阻值提高了三个数量级(图 7(e)), 抗腐蚀效率高达 99.96%, 且修复后的涂层仍能保持抗腐蚀性。而且, 涂层在 3.5% NaCl 溶液中浸泡 30 d 后仍维持高阻抗

值,表明涂层的抗腐蚀效果显著优于传统涂层,为镁合金等金属材料在苛刻环境中的长效防护提供了创新解决方案。

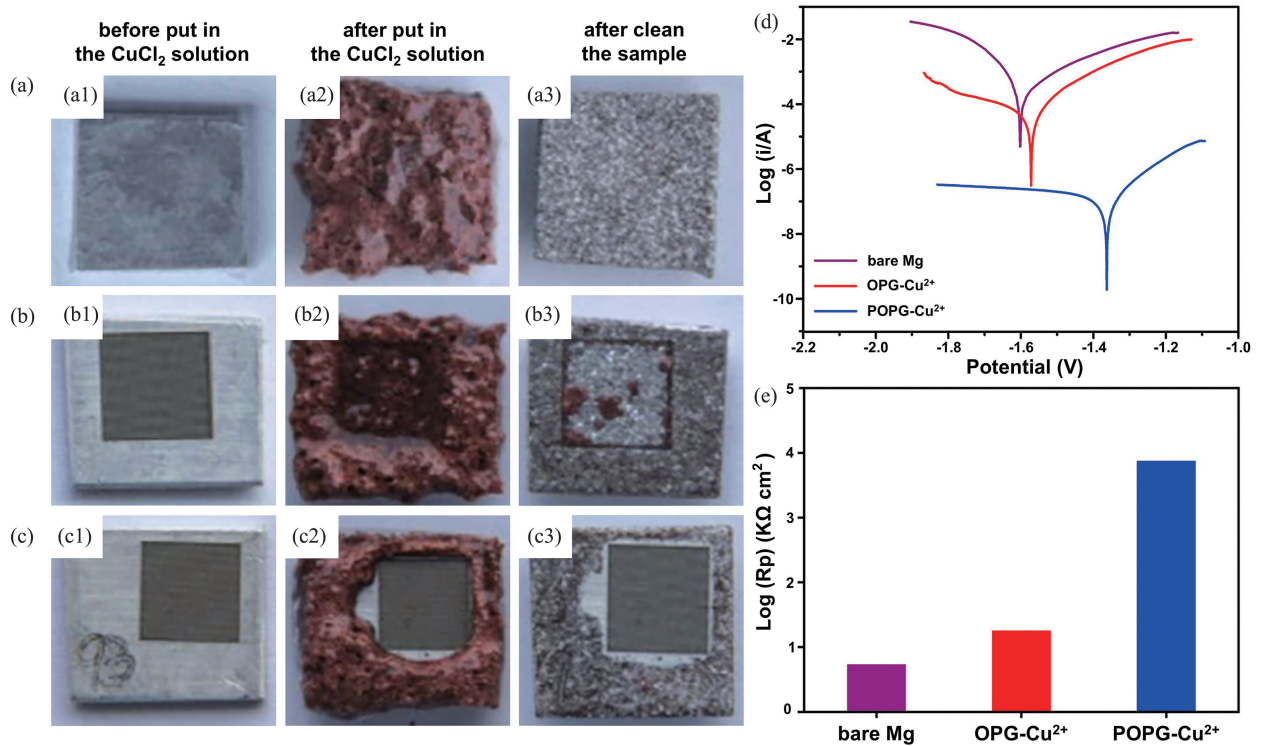


图 7 铝表面(a)、激光烧蚀后的铝表面(b)、激光烧蚀结合热处理加工的铝表面(c)在浸入氯化铜溶液前(1)后(2)及将样品清洗后(3)的光学照片^[55]; (d)裸露的Mg、OPG-Cu²⁺和POPG-Cu²⁺涂层暴露于3.5% NaCl溶液中的Tafel曲线^[56]; (e)裸露的Mg、OPG-Cu²⁺和POPG-Cu²⁺涂层的电阻(Rp)^[56]

Fig.7 Optical images of the flat aluminum surface (a), the just after-laser-ablated surface (b), and the heat-treated surface after laser ablation (c) before (1), after (2) immersing into the CuCl₂ solution and after cleaning the sample (3)^[55]; (d) Tafel curves of the bare Mg, OPG-Cu²⁺, and POPG-Cu²⁺ coatings exposed to a 3.5% NaCl solution^[56]; (e) Rp of bare Mg, OPG-Cu²⁺ and POPG-Cu²⁺ coatings^[56]

兼具抗腐蚀性和自修复性的超疏水材料在船舶及海洋基础设施领域展现出变革性应用潜力;然而,船舶与海洋平台在长期运行中,持续暴露于富含氯离子、硫化物的高腐蚀性海水介质中,同时遭受微生物、藻类孢子及藤壶幼虫的密集生物附着影响;此外,海浪持续冲击、洋流摩擦、锚链刮擦及水下异物碰撞,极易导致涂层物理损伤与功能退化^[57-59]。面对强腐蚀、强污损、高机械载荷多因素共同作用的海洋环境挑战,应用于该领域的自修复超疏水材料必须具备以下核心性能:(1)卓越的化学稳定性,能够长期抵抗离子渗透、化学腐蚀;(2)长效抗生物黏附及污损能力;(3)优异的水下机械稳定性。

2.2 油水分离

基于超疏水材料独特的水滴排斥性,通过调控表面润湿性可实现超疏水(水接触角>150°)与超亲油(油接触角=0°)润湿性能的集成;当油水混物流经表面时,超疏水屏障可有效阻隔水相渗透,而油相则通过毛细作用快速吸附,实现选择性分离,因此自修复超疏水材料的另一个应用即为以保护环境和资源为目标的油水分离^[60-62]。

Wang等^[63]设计了一种可凝胶化的氟化嵌段共聚物(聚(十二氟庚基甲基丙烯酸酯)-嵌段-聚[3-(三乙氧基硅烷基)丙基甲基丙烯酸酯],PDFMA-b-PTEPM),并通过简单浸涂和溶胶-凝胶反应在PET织物表面构建了具有自修复功能的超疏水涂层。首先,利用改进的Stöber法在PET纤维表面构建由SiO₂纳米粒子构成的粗糙结构,而后通过浸涂技术将氟化嵌段共聚物锚定于表面,嵌段共聚物的接枝显著降低了织物的表面自由能,从而使涂层展现出优异的超疏水性(水接触角为160°,滚动角小于10°)。该涂层在NaOH溶液浸泡中24h后,水接触角降低到144°,滚动角增加到14°;当处理时间长达48h时,涂层破坏严重,接触角降低到139°。将受损涂层于120℃加热处理20min后,未交联的PTEPM链段得

以伸展开来并覆盖受损区域以降低表面能,实现超疏水性质的自修复。该复合织物对油和水的不同润湿性赋予了其应用于油水分离的潜力。该超疏水织物可以快速吸收漂浮于水面上的油滴,实现快速除油过程(图8(a))。将亚甲基蓝染色的水和苏丹I染色的二氯甲烷的混合物倒入一个简单的分离装置,二氯甲烷在重力作用下能够快速穿过织物并滴入烧杯,而水则被阻隔在织物表面,实现油水两相的快速分离(图8(b));超疏水织物的油水分离性能稳定,织物经历50次油水分离过程后仍能表现出 $>150^\circ$ 的高接触角和约90%的分离效率。

Yu等^[64]提出了一种基于PDMS与石墨烯在铜网上制备超疏水涂层的方法,制备出的涂层具有可逆润湿性、自修复性和高效的油水分离性质。该材料具有较好的超疏水性,水接触角约为 155° ,并表现出对油的高亲和性(超亲油性)。为了测试材料的油水分离能力,分别选择己烷和氯仿作为轻油和重油进行油水分离实验。油(己烷和氯仿)和水可以通过重力驱动进行分离。己烷和氯仿可轻松通过超疏水铜网,由于超疏水铜网抑制了水的渗透,因此水被留在烧杯中,从而实现油水分离。根据计算,超疏水铜网对己烷和氯仿的分离效率分别为98%和97%。而使用 O_2 等离子体对表面进行处理后,可将其转换为超亲水/水下超疏油状态,从而实现“除油模式”与“除水模式”的动态调控(图8(c)、(d))。此外,当表面因机械磨损失去超疏水性时,火焰处理可将PDMS燃烧产物均匀分散在整个表面,恢复表面超疏水性,此磨损-修复过程可重复进行16次循环。这种具有自修复性的超疏水材料,为复杂环境下的油水分离及智能表面设计提供了高效、耐用的解决方案。

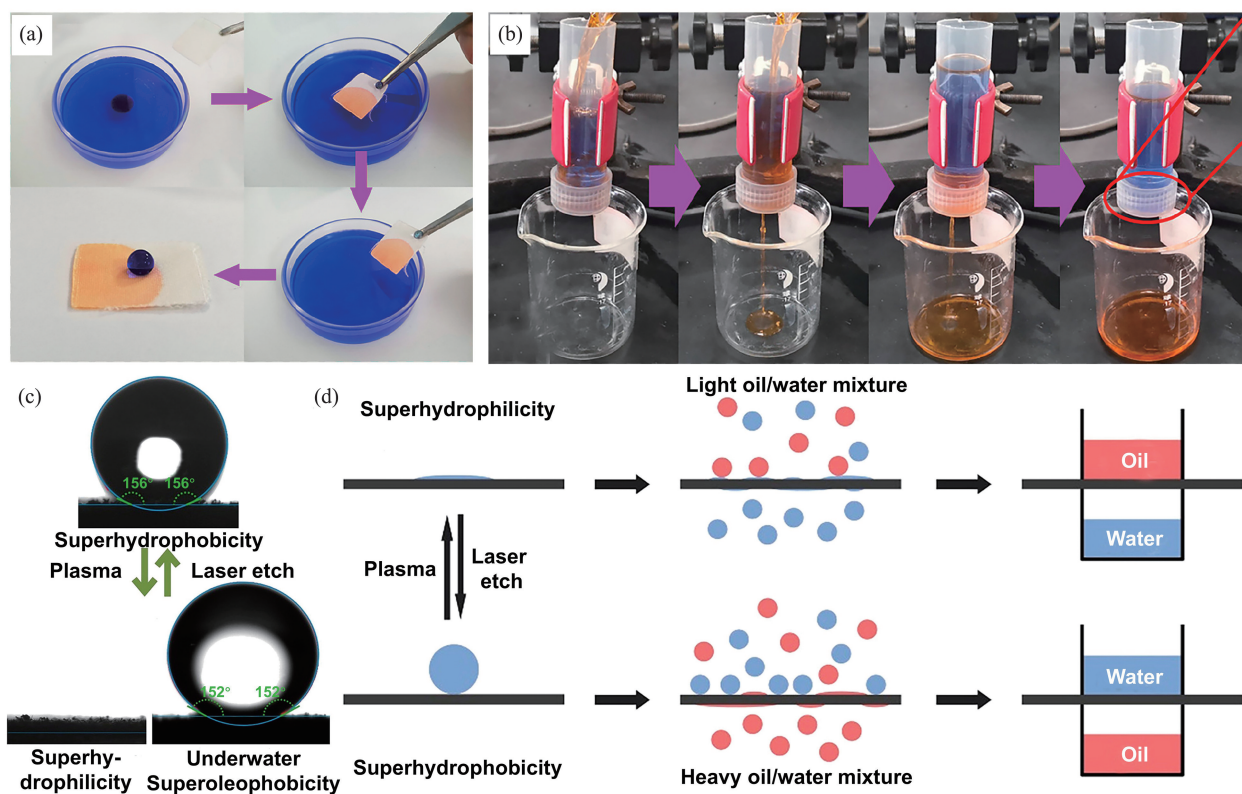


图8 (a)油滴与水的分离过程^[63]; (b)重力驱动的水与二氯甲烷的分离^[63]; (c)水滴在表面上的静态形状(激光和 O_2 等离子体刻蚀处理后)^[64]; (d)刺激-响应式油水分离过程示意图^[64]

Fig.8 (a) Separation process of oil droplets and water^[63]; (b) gravity-driven separation of water and dichloromethane^[63]; (c) shape of a static water droplet on the laser and O_2 plasma etched samples^[64]; (d) schematic diagram of the stimuli-responsive oil-water separation processes^[64]

Zhu等^[65]将 TiO_2 纳米粒子与PDMS的复合溶液均匀负载于铜网表面,开发了一种多功能自修复超疏水材料。得益于 TiO_2 纳米粒子形成的多级结构与PDMS的低表面能协同作用,水滴在材料表面接触角达 156° ,滚动角仅 7° 。在该超疏水材料中,PDMS除了提供低表面能外,还作为粘接剂固定 TiO_2 纳米粒子,同时作为自修复剂利用分子链迁移来修复表面的化学损伤。当材料经 O_2 等离子体处理导致表面呈亲水性时,包埋于涂层中的PDMS分子链可在室温下自发迁移至损伤界面以减少表面能,12 h内使接触角从 0° 恢

复至 152° 以上,且可实现 10 次可逆的浸润性转变,这种润湿性的可逆转变使其能够适应复杂油水分离需求。在超疏水状态下,材料通过选择性渗透机制实现重油(二氯甲烷和二氯乙烷)高效分离,重油可以迅速渗入铜网,而水则保留在顶部;经 O_2 等离子体处理转为超亲水状态后,预润湿的亲水表面展现水下超疏油特性,水下油滴保持球形并表现出大于 150° 的接触角(正己烷接触角 158°)。因此,水可以轻易通过铜网,而轻油被堵塞并留在顶部。经 10 次循环测试后,两种分离模式的油水分离效率保持率 $>98.5\%$,而通量衰减 $<4.2\%$,展现出稳定且高效的油水分离性能。通过多级结构设计与功能组分协同,该材料成功实现了抗紫外、光催化、自清洁、自修复及智能油水分离的多功能集成,为复杂环境下的可持续污染治理与资源回收提供了创新性解决方案。

自修复超疏水材料的油水分离应用使其在工业污水处理领域展现出重大应用价值。然而,工业含油废水普遍存在纳米级乳化油滴、高浓度表面活性剂、强酸/强碱腐蚀介质及固体颗粒(如金属屑、硅粉);同时,材料还要长期承受高温、高压及化学清洗剂的周期性冲击,极易导致材料表面孔隙堵塞及物理结构损伤^[66]。面对复杂的工业环境挑战,适用于实际油水分离的超疏水材料需具备以下特性:(1)优异的机械稳定性;(2)高效的自修复性,实现物理、化学损伤的快速修复,使用寿命长;(3)抗污堵性质,表面微纳结构能够有效抵抗油脂粘附与颗粒嵌入,保证材料的高油通量性质。

2.3 减阻

在微流控芯片、微反应器等低流速场景中,超疏水表面的减阻特性展现出独特优势。在传统窄通道或毛细管内进行液体输运,需克服流动阻力,导致高能耗问题。为了节能,减少流动过程中的阻力已成为一个重要问题。基于超疏水表面的 Cassie-Baxter 润湿状态,流过超疏水表面的液体与固体基底间形成了空气隔层,超疏水表面可通过微纳结构捕获空气层,液体表面不再承受剪切应力,固-液界面的非滑移边界条件为滑移边界条件所代替,液体在接触界面处接近自由移动,导致流动阻力降低^[67-69]。然而,一旦超疏水表面为机械损伤或污染破坏,导致 Cassie-Baxter 态向 Wenzel 态转变,空气隔层崩塌后滑移效应消失,减阻性降低,这在实际应用过程中是不可避免的。因此,构筑自修复超疏水表面至关重要。

Sun 等^[70]对涂覆有 PDMS 和可溶性盐的金属基材进行火焰处理制备了具有超快修复性的超疏水表面,并用于在水性介质中减少阻力。为测试此超疏水表面快速修复化学/物理损伤的能力,将样品浸入碱性溶液中并磨损,涂层变得超亲水,水接触角降为 0° 。经过火焰的快速处理后,表面恢复为乳白色,水接触角恢复到 157° ,滚动角度也恢复到 5° 。经过 10 次左右的反复损坏和处理后,超疏水涂层仍然具有出色的接触角和滚动角(图 9(a)、(b))。之后,通过使用夹持装置释放金属样品进行落水测试来探究其减阻能力,如图 9(c) 所示。图 9(d)、(e) 显示了具有多孔结构的超疏水表面(SH-PP)、无多孔结构的超疏水表面(SH-SP)和无多孔结构的疏水表面(HY-SP)的下落过程。SH-PP 相较于其他表面,具有最短的下落时间,最快的下落速度且表现出加速的下降状态,这充分展现出具有粗糙结构的超疏水表面的减阻性能。此外,微孔孔径也会影响表面下落速度,所有具有多孔微观结构的超疏水表面都比没有多孔结构的样品具有更快的下降速度,其中,SP-PP-S2 的下落速度最快,为 1.93 m/s (图 9(f))。相比之下,小孔径的 SP-PP-S3 因接触面积增大导致气膜粘附力下降,而大孔隙的 SP-PP-S1 则因储气空间不足易发生空气逃逸现象。这种孔径依赖性减阻效应揭示了多孔结构设计中存在最优参数窗口,即当孔隙尺寸与流体剪切力达到动态平衡时,可在降低粘滞阻力的同时最大限度维持气膜完整性。

Liu 等^[71]基于热力学驱动的二硫键复分解反应和“涂料-粘合剂”方法,开发了一种兼具超疏水性、自修复性和减阻性的有机-无机复合膜。通过热压氟化二氧化硅粒子($F-SiO_2$)与含二硫键的自修复树脂基体结合,复合膜表面水接触角最高达 168° ,展现出优异的超疏水性能。该材料在经历砂纸磨损(120 次循环后仍保持超疏水性)、强酸腐蚀(1 mol/L HCl 浸泡 24 h)、弯曲、刀划等严苛物理化学处理后,仍能通过磨损暴露出新的 $F-SiO_2$ 层恢复疏水性。此外,通过在流变仪上测试摩擦扭矩来评估复合膜的减阻效果(图 9(g))。当上板转速从 500 r/min 增加到 1000 r/min 时,光滑表面的摩擦扭矩也从 $2.1 \mu\text{N}\cdot\text{m}$ 增加到 $36.3 \mu\text{N}\cdot\text{m}$,超疏水表面的摩擦扭矩也从 $1.5 \mu\text{N}\cdot\text{m}$ 增加到 $26.2 \mu\text{N}\cdot\text{m}$ (图 9(h)),超疏水表面的最大减阻率达 27.7% ,这归因于超疏水表面空气层降低水流摩擦,且该性能在 100 次砂纸磨损后仍稳定保持(图 9(i))。这种多功能材料在船舶减阻涂层、耐腐蚀工业设备及自清洁表面等领域具有重要应用潜力。

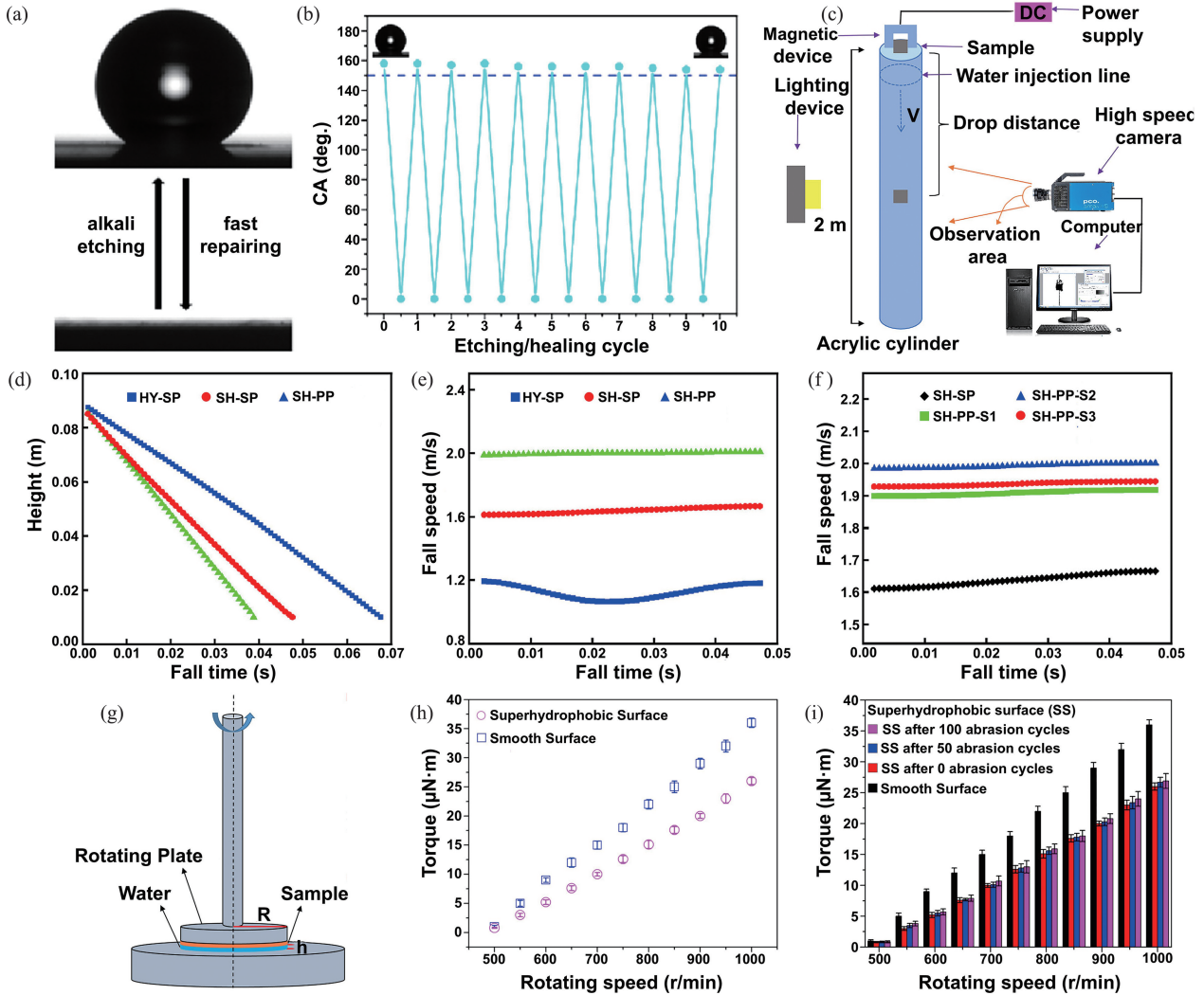


图9 (a) 损伤、修复后表面水接触角的变化^[70]; (b) 10次循环后超疏水表面的接触角^[70]; (c) 实验中使用的阻力测量装置的示意图^[70]; (d) 位移与时间之间的关系^[70]; (e) 时间和速度曲线^[70]; (f) 具有不同孔径的超疏水表面的速度与时间图^[70]; (g) 减阻率测量装置示意图^[71]; (h) 光滑表面与超疏水表面在不同转速下的摩擦扭矩^[71]; (i) 不同转速下, 光滑表面和超疏水表面在0次、50次、100次磨损循环后的摩擦扭矩^[71]

Fig.9 (a) Changes in water contact angle after damage and repair^[70]; (b) contact angle of the superhydrophobic surface after 10 cycles^[70]; (c) schematic diagram of the drag measuring device used in this experiment^[70]; (d) relationship between displacement and time^[70]; (e) curves of time and speed^[70]; (f) velocity versus time plot for superhydrophobic surfaces with different pore sizes^[70]; (g) schematic diagram of the drag reduction rate measurement device^[71]; (h) friction torque of the smooth surface and the sample surface at different rotating speeds^[71]; (i) the friction torque of smooth surface and sample surface after 0, 50 and 100 abrasion cycles at different rotating speed^[71]

类似地, Su等^[72]制备了一种基于FAS-17改性环氧树脂(EP)与聚四氟乙烯(PTFE)复合的超疏水涂层。通过优化PTFE含量(质量比EP:PTFE=1:2),涂层表面形成微纳多级粗糙结构,水接触角高达 160° ,滑动角低至 5° ,展现出优异的超疏水性。涂层经强碱溶液($\text{pH}=14$)腐蚀后,于 130°C 下退火处理1h,氟硅烷链段迁移至表面并重建粗糙结构,实现超疏水性的自修复,且经6次循环后仍保持性能稳定。此外,该涂层可以增强基体的承载性能并在滑道应用中显著降低了湿泡沫块与表面的粘附力,提升分拣效率。结果表明,该材料在快递分拣、船舶减阻及耐腐蚀工业设备等领域具有重要应用潜力,为多功能超疏水涂层的设计与实际推广提供了新思路。

自修复超疏水材料的减阻性质所展示出的显著降低能耗、减少原料损失等优势在油气、化工管道领域展现出重大应用价值。然而,工业管道中高速流动的原油还可包含磨蚀性固体颗粒、腐蚀性介质及蜡质/沥青沉积物,同时管道内壁的超疏水涂层还承受着流体剪切应力和周期性刮擦等机械载荷,因此,要实现自修复超疏水材料的实际减阻应用,需要该类材料进一步提升以下性能:(1)高效减阻稳定性;(2)极端环境耐受性;(3)抗沉积与防污。

2.4 防结冰

超疏水表面凭借其独特的低粘附特性和极小的固-液接触面积,在防冰领域展现出显著优势。传统超疏水表面虽能延缓冰晶形成,但其微纳结构在反复结冰-消融循环中易受机械应力或化学侵蚀破坏,导致防冰性能下降^[73-74]。因此,自修复超疏水表面是耐用防冰表面中更有前途的材料。

Yang 等^[75]受苍耳表面尖刺结构启发,结合模板法和激光加工技术,以多壁碳纳米管为光热填料、热塑性聚氨酯(TPU)为基体,制备了基于仿生苍耳微针阵列结构的超疏水聚氨酯薄膜(biomimetic superhydrophobic polyurethane film inspired by *Xanthium strumarium*, PBXS)。该薄膜展现出优异的超疏水性,置于该表面的水滴的接触角为 161° ,滚动角仅为 1° 。薄膜的防冰性能通过在环境湿度为65%的条件下进行静态防冰实验(15 μL 水滴)进行探究。结果显示, -10°C 时,PBXS上的水滴延迟结冰时间达1 926 s,较未改性PU薄膜(137 s)提升近14倍;在 -20°C 时,未改性的PU和PBXS的延迟结冰时间分别为165 s和674 s。图10(a)展示了PBXS表面上水滴的冻结行为。冻结一段时间后,冰从液滴的外层扩散到液滴的内部,内部冻结成固体冰,然后向上扩散形成桃形冰滴。上述结果表明,PBXS由于形成了超疏水微针阵列结构,实现了对结冰时间的大幅延长。此外,该薄膜可通过近红外光触发双重自修复。当表面微针受压倾斜后,接触角降至 148° ,利用近红外光于10 cm处进行照射即可激活TPU形状记忆效应;1 min内微针恢复垂直状态,接触角回升至 154° (图10(b)、(c))。而当薄膜完全断裂后,近红外光的照射也可触发TPU动态氢键重组,5 min内实现断裂处再交联,薄膜修复后的接触角恢复至近原始值(图10(d)、(e))。经历10次形变-修复循环后,PBXS接触角保持在 157° ;而在10次断裂-修复循环后,其接触角仍达 152° 。

基于光热响应与超疏水协同效应,Liu 等^[76]通过喷涂技术构建了具有低粘附性的ss-RC1B2复合涂层。该涂层在动态自清洁测试中展现出优异的液滴滚落特性,且在高压水流冲击后仍维持稳定的超疏水性能。为了验证涂层的自修复特性,将涂层在强酸、强碱溶液中进行浸泡,10个损伤-修复循环后,水接触角仍维持在 150° 以上。在ss-RC1B2涂层表面液滴结冰的整个过程中,液滴初始阶段(0 s)呈现透明状态,之后在442 s时形成不透明冰壳,随着冰晶的生长,冰界面逐渐向上移动,直至596 s完成冰晶定向生长。在整个冻结过程中,液滴几乎保持球形形态。水滴在该自修复超疏水涂层表面的结冰行为与传统涂层形成鲜明对比,传统涂层因微纳结构缺陷导致水分渗透,短时间内使液滴在边缘呈现半球形冻结,而ss-RC1B2涂层的分级微纳拓扑结构减少了固-液接触面积,从而有效抑制冰核形成,达到防冰效果。尽管该涂层本身具备长达9 min的结冰延迟能力,但极端低温、高湿环境下仍可能发生结冰。因此,通过引入碳纳米管光热转换层,可使涂层表面温度在1个太阳强度照射下于120 s内升高到 12.8°C ,实现冰滴的快速融化,且融化后仍保持球形且容易滚落。

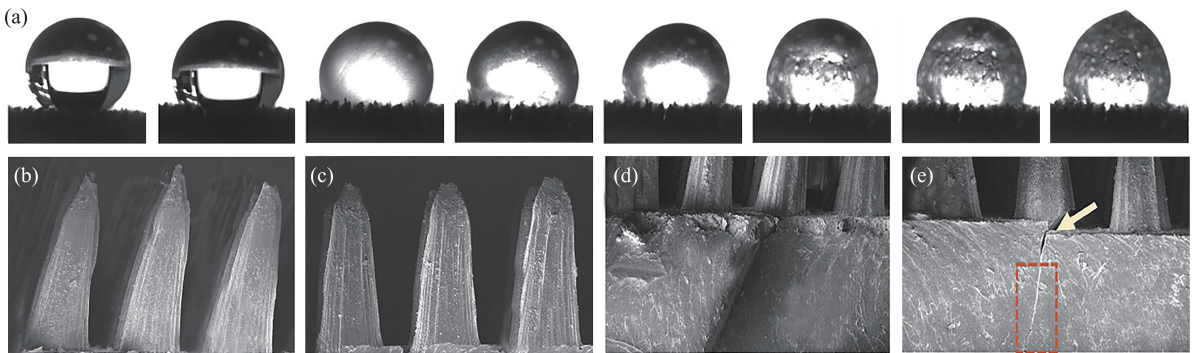


图 10 (a)水滴在PBXS上的冻结过程; NIR光修复前(b)及修复后(c)的PBXS横截面形态; NIR光诱导断裂处修复前(d)及修复后(e)的PBXS横截面形态^[75]

Fig.10 (a) Micro-scale ice formation process on PBXS; cross-sectional morphology of PBXS surface structure before (b) and after (c) NIR light healing; cross-sectional morphology of PBXS before (d) and after (e) NIR light-induced self-healing following fracture^[75]

防冰性自修复超疏水材料在飞机机翼、发动机进气口等关键部位展现出重要应用价值,可有效抑制冰层积聚并降低除冰能耗。然而,飞机在飞行过程中长期承受着极端的环境考验:环境温度在 $-60\sim 150^\circ\text{C}$ 间大幅波动,同时遭受强紫外线辐射、高真空、原子氧侵蚀等空间环境因素的综合作用;此外,高速气流的持续冲

刷以及沙尘、冰晶的物理冲击,也极易对表面材料造成严重磨损和结构损伤^[77-78]。因此,面对极端恶劣且多因素耦合的环境挑战,应用于航空器表面的自修复超疏水材料必须具备以下关键性能:(1)卓越的极端环境耐受性;(2)优异的机械稳定性;(3)高效可靠的自修复能力;(4)高度轻量化。

除了上述应用外,自修复超疏水表面在柔性电子与穿戴设备^[79]、建筑(屋顶防水)^[80]、生物医学^[81]等各个领域也显示出巨大的潜力。

3 结论和展望

在过去的十年间,自修复超疏水材料的制备技术取得了显著突破,其独特的表面润湿性能展现出广泛的应用潜力。自修复机制的引入大幅提升了涂层的服役寿命,推动了该类材料在防腐、油水分离、减阻与防冰等关键领域的发展,尤其在户外苛刻环境下的应用显示出卓越前景。然而,该技术走向实际的规模化应用仍面临多项挑战。

(1)制备工艺方面,当前多数方法仍依赖含氟化物以获取超低表面能,这类材料不仅成本高昂、稳定性欠佳,其降解产物还可能对生态环境和人体健康造成威胁。因此,开发环境友好、无氟且具备低表面能的新型材料至关重要^[82]。此外,现有制备工艺常涉及复杂流程与苛刻条件(如逐层组装或需要惰性气体保护),限制了其大规模生产。发展简便、高效、节能且大面积制备的技术,成为推动实用化的关键^[83]。

(2)自修复性能方面,目前报道的材料多数需数小时至数天完成修复,难以满足实际应用中快速自修复的需求。开发可在数秒或数分钟内实现性能恢复的超快自修复疏水材料,对诸如户外腐蚀等应用具有重要意义。此外,修复剂容量也限制了材料的可修复次数。尽管微胶囊技术可有效提升修复剂负载量,但可修复次数仍受限;基于形状记忆或可逆动态键的材料虽具备理论上的无限修复潜力,却面临修复效率随次数增加而降低的难题^[84-86]。因此,实现超快与长效自修复仍是当前研究的重点与难点。

(3)涂层与基材的附着强度也直接影响材料的实用性与耐久性。不同基材(尤其是光滑表面)的特性可能导致涂层结合力不足,因此开发适用于多种基材、特别是高附着力要求的超疏水涂层,是提升实际应用可靠性的重要方向。

超疏水材料的未来应用将进一步聚焦于3个新兴方向:(a)仿生智能系统,借鉴猪笼草“液膜润滑”机制,开发可主动分泌修复剂的4D打印超疏水涂层;(b)极端环境适应性材料,面向航空航天领域,发展耐高温(如300℃)/抗辐射的自修复涂层,例如MXene/聚酰亚胺复合体系;(c)数字化监控,集成微传感器网络实现损伤原位监测与修复过程精准调控,如借助阻抗谱定位微胶囊破裂。这些跨学科融合方向有望显著拓展超疏水材料的应用范畴。与此同时,大规模商业化应用仍受限于曲面涂覆均一性、微纳结构高效加工及修复剂稳定封装的工艺瓶颈^[87],但新兴的超声雾化静电沉积、飞秒激光阵列刻蚀、卷对卷纳米压印、及陶瓷核壳封装等工艺展现出了可行的解决路径。

尽管自修复超疏水材料前期成本高于传统防护涂层,但其通过显著降低维护频率、延长设备使用寿命,展现出显著的长期经济优势^[88]。未来发展的核心在于环境友好化、快速高效化、智能集成化与规模化制造的协同推进,并统筹优化其综合性与服务寿命。

参考文献:

- [1] WANG D H, SUN Q Q, HOKKANEN M J, et al. Design of robust superhydrophobic surfaces[J]. *Nature*, 2020, 582(7810):55-59.
- [2] PARVATE S, DIXIT P, CHATTOPADHYAY S. Superhydrophobic surfaces: insights from theory and experiment[J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2020, 124(8):1323-1360.
- [3] FENG Y C, CHENG Y F. An intelligent coating doped with inhibitor-encapsulated nanocontainers for corrosion protection of pipeline steel[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 315:537-551.
- [4] JIANG J W, SHEN Y Z, XU Y, et al. An energy-free strategy to elevate anti-icing performance of superhydrophobic materials through interfacial airflow manipulation[J]. *Nature Communications*, 2024, 15:777.
- [5] XIANG S Y, LIU W D. Self-healing superhydrophobic surfaces: healing principles and applications[J]. *Advanced Materials Interfaces*, 2021, 8(12):2100247.

- [6] QUAN Y Y, CHEN Z, LAI Y K, et al. Recent advances in fabricating durable superhydrophobic surfaces: a review in the aspects of structures and materials[J]. *Materials Chemistry Frontiers*, 2021, 5(4):1655-1682.
- [7] LI S H, HUANG J Y, CHEN Z, et al. A review on special wettability textiles: theoretical models, fabrication technologies and multifunctional applications[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2017, 5(1):31-55.
- [8] LI Y, LI L, SUN J Q. Bioinspired self-healing superhydrophobic coatings[J]. *Angewandte Chemie (International Ed)*, 2010, 49(35):6129-6133.
- [9] ZHANG C J, LIANG F H, ZHANG W, et al. Constructing mechanochemical durable and self-healing superhydrophobic surfaces[J]. *ACS Omega*, 2020, 5(2):986-994.
- [10] TORUN I, RUZI M, ER F, et al. Superhydrophobic coatings made from biocompatible polydimethylsiloxane and natural wax [J]. *Progress in Organic Coatings*, 2019, 136:105279.
- [11] ZHANG K Q, ZHU Y, GAO Y F. Superhydrophobic and superoleophilic fabrics with self-healing property and durability based on a waterborne aqueous solution[J]. *Materials Today Communications*, 2022, 33:104701.
- [12] SUN H Y, LI T, LEI F, et al. Fast self-healing superhydrophobic thermal energy storage coatings fabricated by bio-based beeswax and artificially cultivated diatom frustules[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2021, 13(40):48088-48100.
- [13] WEN X J, LI H L, LI R Z, et al. Coral-inspired superhydrophobic triboelectric nanogenerators with unprecedented wear resistance and sub-zero temperature self-healing capability[J]. *Advanced Functional Materials*, 2025, 35(31):2501706.
- [14] YIMYAI T, CRESPIY D, ROHWERDER M. Corrosion-responsive self-healing coatings[J]. *Advanced Materials*, 2023, 35(47):2300101.
- [15] WANG Z S, HOU Y Y, YADAV A, et al. Self-healing superhydrophobic coatings with multiphase repellence property[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2025, 17(4):7174-7189.
- [16] CHEN K L, ZHOU J L, CHE X G, et al. One-step synthesis of core shell cellulose-silica/n-octadecane microcapsules and their application in waterborne self-healing multiple protective fabric coatings[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2020, 566:401-410.
- [17] YAN K, WANG J, ZONG Y, et al. A multifunctional coating toward wearable superhydrophobic fabric sensor with self-healing and flame-retardant properties with high fire alarm response[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2024, 489:151315.
- [18] NADERIZADEH S, DANTE S, PICONE P, et al. Bioresin-based superhydrophobic coatings with reduced bacterial adhesion [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2020, 574:20-32.
- [19] WANG L, GONG Q H, ZHAN S H, et al. Robust anti-icing performance of a flexible superhydrophobic surface [J]. *Advanced Materials*, 2016, 28(35):7729-7735.
- [20] CELIK N, SAHIN F, OZEL SS, et al. Self-healing of biocompatible superhydrophobic coatings: the interplay of the size and loading of particles[J]. *Langmuir*, 2023, 39(9):3194-3203.
- [21] ZHANG W L, LI S Y, WEI D S, et al. Fluorine-free, robust and self-healing superhydrophobic surfaces with anticorrosion and antibacterial performances[J]. *Journal of Materials Science & Technology*, 2024, 186:231-243.
- [22] LIU Y D, ZHU X F, ZHANG Z H, et al. Multi-scenario applications of fluoro-free super liquid-repellent particles prepared through excluded volume effect[J]. *Advanced Functional Materials*, 2025, 35(1):2410299.
- [23] MEHANNA Y A, SADLER E, UPTON R L, et al. The challenges, achievements and applications of submersible superhydrophobic materials[J]. *Chemical Society Reviews*, 2021, 50(11):6569-6612.
- [24] WITTMER A, WELLEN R, SAALWÄCHTER K, et al. Moisture-mediated self-healing kinetics and molecular dynamics in modified polyurethane urea polymers[J]. *Polymer*, 2018, 151:125-135.
- [25] ONI B A, TOMOMEWO O S, EVRO S, et al. A review of anticorrosive, superhydrophobic and self-healing properties of coating-composites as corrosion barriers on magnesium alloys: recent advances, challenges and future directions[J]. *Journal of Magnesium and Alloys*, 2025, 13(6):2435-2469.
- [26] ZISMAN W A. Relation of the equilibrium contact angle to liquid and solid constitution[M] // *Contact Angle, Wettability, and Adhesion*. Washington: American Chemical Society, 1964:1-51.
- [27] SATO M. Studies on the wetting effect and the surface tension of solids[J]. *Proceedings of the Japan Academy*, 1954, 30(3):193-198.
- [28] PAULO B B, SCHMIELE M, MAXIMO G J, et al. Carnauba wax particles: investigation of dripping and cold-extrusion processes[J]. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 2019, 96(7):847-859.
- [29] DI NICOLA G, PIERANTOZZI M, TOMASSETTI S, et al. Surface tension calculation from liquid viscosity data of silanes [J]. *Fluid Phase Equilibria*, 2018, 463:11-17.

- [30] LIU J, YAO Y, LI X H, et al. Fabrication of advanced polydimethylsiloxane-based functional materials: bulk modifications and surface functionalizations[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 408:127262.
- [31] HAYNES W M. *CRC Handbook of Chemistry and Physics*[M]. 97th ed. Boca Raton: CRC Press, 2016.
- [32] ARKLES B. *Silane coupling agents: connecting across boundaries*[M]. 3rd ed. Morrisville: Gelest, 2014.
- [33] LI B, KAN L, ZHANG S, et al. Planting carbon nanotubes onto supramolecular polymer matrices for waterproof non-contact self-healing[J]. *Nanoscale*, 2019, 11(2):467-473.
- [34] WANG Z H, YUAN L, LIANG G Z, et al. Mechanically durable and self-healing super-hydrophobic coating with hierarchically structured KH570 modified SiO₂-decorated aligned carbon nanotube bundles[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 408:127263.
- [35] AYDIN G, ABDULLAH T, OKAY O. 4D printing of self-healing and shape-memory hydrogels sensitive to body temperature[J]. *European Polymer Journal*, 2025, 223:113651.
- [36] FU Y H, XU F C, WENG D H, et al. Superhydrophobic foams with chemical-and mechanical-damage-healing abilities enabled by self-healing polymers[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2019, 11(40):37285-37294.
- [37] TAO J Q, DONG L, WU Y L, et al. Fabrication of room temperature self-healing, robust superhydrophobic coatings via spraying dual cross-linking supramolecular silicone polymer/SiO₂ composite[J]. *Composites Part B: Engineering*, 2024, 273:111245.
- [38] HUANG J C, QIU L T, NI C J, et al. Shape memory polymers with patternable recovery onset regulated by light[J]. *Advanced Materials*, 2024, 36(39):2408324.
- [39] GAO H, LI J R, LIU Y J, et al. Shape memory polymer solar cells with active deformation[J]. *Advanced Composites and Hybrid Materials*, 2021, 4(4):957-965.
- [40] ZHANG H Y, LAI H, CHENG Z J, et al. In-situ switchable superhydrophobic shape memory microstructure patterns with reversible wettability and adhesion[J]. *Applied Surface Science*, 2020, 525:146525.
- [41] ZHANG L, ZHANG L L, XU J Y, et al. Shape memory polymer microtransfer printing stamp with macro-micro adjustable adhesion superhydrophobic surface obtained by laser texturing[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2025, 17(15):23368-23382.
- [42] WANG W, SALAZAR J, VAHABI H, et al. Metamorphic superomniphobic surfaces[J]. *Advanced Materials*, 2017, 29(27):1700295.
- [43] ZHANG J J, WEI J F, LI B C, 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.
- [44] QIN L M, CHEN N, ZHOU X, et al. A superhydrophobic aerogel with robust self-healability[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2018, 6(10):4424-4431.
- [45] JIA S S, LU Y, LUO S, et al. Thermally-induced all-damage-healable superhydrophobic surface with photocatalytic performance from hierarchical BiOCl[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 366:439-448.
- [46] GOHARSHENAS M S, PARSIMEHR H, EHSANI A. Multifunctional superhydrophobic surfaces[J]. *Advances in Colloid and Interface Science*, 2021, 290:102397.
- [47] PAN S Y, CHEN M, WU L M. Smart superhydrophobic surface with restorable microstructure and self-healable surface chemistry[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2020, 12(4):5157-5165.
- [48] ZHANG J J, ZHAO X, WEI J F, et al. Superhydrophobic coatings with photothermal self-healing chemical composition and microstructure for efficient corrosion protection of magnesium alloy[J]. *Langmuir*, 2021, 37(45):13527-13536.
- [49] WANG X L, YANG M M, REN Z H, et al. Mussel-inspired, hydrophobic association-regulated hydrogel electrolytes with super-adhesive and self-healing properties for durable and flexible zinc-ion batteries[J]. *Energy Storage Materials*, 2024, 70:103523.
- [50] XIANG Q, LIU H Q, HUANG M, et al. A superhydrophobic composite coating with transparency, long-term durability and self-healing properties for cleaning of photovoltaic systems[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2025, 716:136666.
- [51] YE C Y, LIU D, PENG X, et al. A hydrophobic self-repairing power textile for effective water droplet energy harvesting[J]. *ACS Nano*, 2021, 15(11):18172-18181.
- [52] ZHAO X, WEI J F, LI B C, et al. A self-healing superamphiphobic coating for efficient corrosion protection of magnesium alloy[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2020, 575:140-149.

- [53] WU Y H, ZHAO W J, OU J F. Stable, superfast and self-healing fluid coating with active corrosion resistance[J]. *Advances in Colloid and Interface Science*, 2021, 295:102494.
- [54] YIMYAI T, CRESPIY D, ROHWERDER M. Corrosion-responsive self-healing coatings[J]. *Advanced Materials*, 2023, 35(47):2300101.
- [55] YUAN G, LIU Y, NGO C V, et al. Rapid fabrication of anti-corrosion and self-healing superhydrophobic aluminum surfaces through environmentally friendly femtosecond laser processing[J]. *Optics Express*, 2020, 28(24):35636-35650.
- [56] LI B F, XUE S Y, MU P, et al. Robust self-healing graphene oxide-based superhydrophobic coatings for efficient corrosion protection of magnesium alloys[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2022, 14(26):30192-30204.
- [57] DEGHANI-SANIJ A R, DEGHANI S R, NATERER G F, et al. Sea spray icing phenomena on marine vessels and offshore structures: review and formulation[J]. *Ocean Engineering*, 2017, 132:25-39.
- [58] RAJPUT A, AK M, KIM S J, et al. Effects of the surface preparation on the life of epoxy coating in steel ship plates: an experimental study[J]. *Ships and Offshore Structures*, 2019, 14(suppl.1):199-206.
- [59] GAO J, ZHANG K, LI H, et al. Eco-friendly intrinsic self-healing superhydrophobic polyurea/TiO₂ composite coatings for underwater drag reduction and antifouling[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2023, 183:107769.
- [60] XU L, YANG X N, FU X, et al. Fluorinated epoxy based superhydrophobic coating with robust self-healing and anticorrosive performances[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2022, 171:107045.
- [61] YANG X X, LI H, LI L, et al. Fluorine-free, short-process and robust superhydrophobic cotton fabric and its oil-water separation ability[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2022, 172:107122.
- [62] BAI Z G, BAI Y Y, ZHANG G P, et al. A hydrogen bond based self-healing superhydrophobic octadecyltriethoxysilane-lignocellulose/silica coating[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2021, 151:106104.
- [63] WANG Z H, YAO D D, HE Z J, et al. Fabrication of durable, chemically stable, self-healing superhydrophobic fabrics utilizing gellable fluorinated block copolymer for multifunctional applications[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2022, 14(42):48106-48122.
- [64] YU Z P, ZHAN B, DONG L M, et al. Self-healing structured graphene surface with reversible wettability for oil-water separation[J]. *ACS Applied Nano Materials*, 2019, 2(3):1505-1515.
- [65] ZHU H, WU L Z, MENG X, et al. An anti-UV superhydrophobic material with photocatalysis, self-cleaning, self-healing and oil/water separation functions[J]. *Nanoscale*, 2020, 12(21):11455-11459.
- [66] EKEOCHA J, ELLINGFORD C, PAN M, et al. Challenges and opportunities of self-healing polymers and devices for extreme and hostile environments[J]. *Advanced Materials*, 2021, 33(33):2008052.
- [67] DU W L, ZHAO J X, HE X Y, et al. Integrating superhydrophobic coating with microbubble enhanced the drag reduction performance[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2025, 722:137232.
- [68] CUI X X, LIU X L, CHEN H W, et al. Functionalized super-hydrophobic nanocomposite surface integrating with anti-icing and drag reduction properties[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2024, 499:156093.
- [69] CHENG M J, SONG M M, DONG H Y, et al. Surface adhesive forces: a metric describing the drag-reducing effects of superhydrophobic coatings[J]. *Small*, 2015, 11(14):1665-1671.
- [70] SUN P F, FENG X M, TIAN G Z, et al. Ultrafast self-healing superhydrophobic surface for underwater drag reduction[J]. *Langmuir*, 2022, 38(35):10875-10885.
- [71] LIU Y B, LIU J, TIAN Y, et al. Robust organic-inorganic composite films with multifunctional properties of superhydrophobicity, self-healing, and drag reduction[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2019, 58(11):4468-4478.
- [72] SU J Y, SU F H, YU H, et al. Synthesis of superhydrophobic FAS-EP/PTFE coating with excellent drag reduction performance and mechanical robustness[J]. *Applied Surface Science*, 2023, 634:157644.
- [73] LI W L, LIU K X, ZHANG Y X, et al. A facile strategy to prepare robust self-healable superhydrophobic fabrics with self-cleaning, anti-icing, UV resistance, and antibacterial properties[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 446:137195.
- [74] FU K, LU C, LIU Y B, 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.
- [75] YANG C, GUO Z G. Biomimetic xanthiumstrumarium inspired superhydrophobic anti-/de-icing films with near-infrared light-induced self-healing[J]. *Small*, 2025, 21(26):2500016.
- [76] LIU Z Y, HU J H, JIANG G. Superhydrophobic and photothermal deicing composite coating with self-healing and anti-corrosion for anti-icing applications[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2022, 444:128668.

- [77] AMIRCHAND K D, KAUR K, SINGH V. Biochar based self cleaning superhydrophobic surface with aqueous DESphobic properties[J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2023, 380:121736.
- [78] GUAN Y H, QIAO D, DONG L M, et al. Efficient recovery of highly viscous crude oil spill by superhydrophobic ocean biomass-based aerogel assisted with solar energy[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 467:143532.
- [79] DONG T, TIAN N, XU B, et al. Biomass poplar catkin fiber-based superhydrophobic aerogel with tubular-lamellar interweaved neurons-like structure[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2022, 429:128290.
- [80] ZHANG S G, YANG Y C, GAO B, et al. Superhydrophobic controlled-release fertilizers coated with bio-based polymers with organosilicon and nano-silica modifications[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2017, 5(37):19943-19953.
- [81] ZHANG C, ZHUANG S J, CHEN X Y, et al. Biomass-based photothermal fabrics and superhydrophobic aerogel for self-floating solar evaporators with high energy efficiency in fresh water production from seawater[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2024, 502:157948.
- [82] BAI J Y, YANG Y, WEN C, et al. Applications of magnesium alloys for aerospace: a review[J]. *Journal of Magnesium and Alloys*, 2023, 11(10):3609-3619.
- [83] VERONESI F, BOVERI G, MORA J, et al. Icephobic properties of anti-wetting coatings for aeronautical applications[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2021, 421:127363.
- [84] CHEN Y J, SUI Z H, DU J. Review on aviation intelligent self-healing anti-corrosion coating[J]. *Anti-Corrosion Methods and Materials*, 2025, 72(2):170-177.
- [85] FU G J, DOU P, XIE C Y, et al. Preparation and performance study of self-repairing coating with superhydrophobic properties[J]. *Applied Surface Science*, 2025, 684:161946.
- [86] MORSHED-BEHBAHANI K, ALIYU A, BISHOP D P, et al. Additive manufacturing of copper-based alloys for high-temperature aerospace applications: a review[J]. *Materials Today Communications*, 2024, 38:108395.
- [87] GUO L, LIANG Y B, MA J C, et al. Integrated wearable collaborative strain sensor with simultaneous self-healing and superhydrophobic abilities for stable sensing monitoring[J]. *Applied Materials Today*, 2024, 39:102339.
- [88] LI L H, BAI Y Y, LI L L, et al. A superhydrophobic smart coating for flexible and wearable sensing electronics[J]. *Advanced Materials*, 2017, 29(43):1702517.

(编辑:胡春燕)

(上接第22页)

- [63] OHADI M, FOROOTANFAR H, DEGHANNOUDEH N, et al. The role of surfactants and biosurfactants in the wound healing process: a review[J]. *Journal of Wound Care*, 2023, 32:39-46.
- [64] WANG X, LIU G Q, PU X Y, et al. Combating cisplatin-resistant lung cancer using a coiled-coil lipopeptides modified membrane fused drug delivery system[J]. *Journal of Controlled Release*, 2025, 379:45-58.
- [65] ZHANG Z J, ZHANG X, XU X H, et al. Virus-inspired mimics based on dendritic lipopeptides for efficient tumor-specific infection and systemic drug delivery[J]. *Advanced Functional Materials*, 2015, 25(33):5250-5260.
- [66] DE LA FUENTE-HERRERUELA D, MONNAPPA A K, MUÑOZ-ÚBEDA M, et al. Lipid-peptide bioconjugation through pyridyl disulfide reaction chemistry and its application in cell targeting and drug delivery[J]. *Journal of Nanobiotechnology*, 2019, 17(1):77.
- [67] ADAK A, CASTELLETTO V, HAMLEY I W, et al. Self-assembly and wound healing activity of biomimetic cycloalkane-based lipopeptides[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2024, 16(43):58417-58426.
- [68] GAO B H, RAO C Y, LEI X M, et al. Comprehensive insights into yeast mannoproteins: structural heterogeneity, winemaking, food processing, and medicine food homology[J]. *Food Research International*, 2025, 202:115719.
- [69] DOKOUHAKI M, HUNG A, KASAPIS S, et al. Hydrophobins and chaplins: novel bio-surfactants for food dispersions a review[J]. *Trends in Food Science & Technology*, 2021, 111:378-387.
- [70] VILLANUEVA M E, BAR L, REDONDO-MORATA L, et al. Spontaneous nanotube formation of an asymmetric glycolipid [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2024, 671:410-422.
- [71] BAE S H, YOO S, LEE J S, et al. A lipid nanoparticle platform incorporating trehalose glycolipid for exceptional mRNA vaccine safety[J]. *Bioactive Materials*, 2024, 38:486-498.

(编辑:胡春燕)