

自修复超疏水材料的发展及应用

苏静, 杨雪, 王鸿博

(江南大学纺织科学与工程学院,江苏无锡214122)

**摘要:**超疏水材料由于其特殊的浸润性在实际生活中具有广泛的应用前景,而超疏水性能的不稳定导致材料使用寿命缩短,限制超疏水材料的发展。赋予超疏水材料自修复性能,成为当前超疏水材料的研究方向之一。针对构建超疏水材料的两个必要条件,分别从低表面能物质损伤的修复和结构损伤的修复进行总结归纳,综述了超疏水性能的修复机理,并提出自修复超疏水材料面临的问题和未来发展方向。  
**关键词:** 自修复;超疏水;微纳粗糙结构;低表面能  
**中图分类号:** TS 195.57 **文献标志码:** A **文章编号:** 2096-1928(2021)05-0384-06

Development and Application of Self-Healing Superhydrophobic Materials

SU Jing, YANG Xue, WANG Hongbo

(College of Textile Science and Engineering, Jiangnan University, Wuxi 214122, China)

**Abstract:** Superhydrophobic surfaces have gained much awareness because of their usage in a lot of fields but the practical application of superhydrophobic surface is hindered due to their poor durability. Combination of the superhydrophobic properties and the self-healing abilities show a productive approach to improve the long-term durability of the superhydrophobic materials. In this review, we discuss the two necessary conditions for constructing superhydrophobic surface as the starting point, and reviews the research progress of self-healing superhydrophobic surface from self-healing of low-surface energy substances, self-healing of surface roughness. Also, some ideas for the way forward on future researches are discussed.  
**Key words:** self-healing, superhydrophobic, micro-nanoscale rough structures, low surface energy

超疏水材料表面与水的静态接触角大于150°,且滚动接触角小于10°<sup>[1-3]</sup>。由于超疏水材料具有优异的防污、防腐、防附着以及自清洁<sup>[4-5]</sup>和减少阻力<sup>[6]</sup>等特性,在国防、医疗、防护等方面有着广泛应用<sup>[7]</sup>。长期以来,科研人员致力于超疏水表面的开发,通过模仿荷叶表面的微观结构,赋予不同基材特殊的润湿性能。材料表面粗糙度和表面自由能是影响其特殊浸润性表面的主要因素,故可通过提高材料表面粗糙度或降低表面自由能制备超疏水材料<sup>[8-9]</sup>。目前,已有许多方法用于超疏水表面的制备,如自组装技术<sup>[10-11]</sup>、浸涂/喷涂技术<sup>[12]</sup>、化学气相沉积(CVD)<sup>[13-14]</sup>和溶胶-凝胶法<sup>[15-16]</sup>等。

然而,超疏水材料在实际应用中仍面临许多问

题,一方面超疏水材料表面的微纳结构容易因机械摩擦受到损伤,另一方面低表面能物质容易因光照或氧化剂等分解。这些损伤都会使材料丧失超疏水性能,缩短超疏水材料的寿命,从而限制了超疏水材料的使用和发展。因此,将自修复性能引入超疏水材料中,可以提高超疏水材料的稳定性和使用寿命<sup>[17-19]</sup>。文中针对构建超疏水表面微纳结构和低表面能物质损伤的修复方法进行论述,进一步归纳总结自修复超疏水材料的应用及发展方向。

1 低表面能物质损伤的修复方法

超疏水材料在使用过程中很容易因强光、强氧化剂等环境因素造成低表面能物质的缺失,从而丧

失超疏水性能。自修复超疏水材料利用材料内部包覆的低表面能物质,在自由能的驱动下,向材料表面移动、迁移,从而在受损的表面重新形成一层低表面能分子,恢复其超疏水性。目前,常用的诱导修复方法有温度诱导修复、湿度诱导修复、紫外光照修复、有机溶剂诱导修复等。

### 1.1 温度诱导修复

温度诱导修复过程是利用高温提高自由基的扩散速率,当诱导温度高于低表面能分子的玻璃化转变温度( $T_g$ )时,低表面能分子发生由内向外迁移,在受损的表面重新覆盖一层低表面能物质,从而完成材料表面的修复过程。

WANG H X 等<sup>[20]</sup>将氟化改性的纳米二氧化硅粒子(FS-NP)分散在基底表面,为超疏水涂层提供了微纳米复合结构;再利用氟化癸基多面体低聚倍

半硅氧烷(FD-POSS)和氟代烷基硅烷(FAS)进行修饰,制备出自修复超疏水织物。通常经过等离子体刻蚀或机械摩擦后,织物表面的超疏水涂层被分解或磨损,织物呈亲水状态,但经高温诱导修复,内部的低表面能分子会迁移到织物表面,从而修复其超疏水性能。虽然这种方法制备的超疏水材料对低表面张力液体具有高排斥性,并表现出自修复性能,但使用了大量的含氟整理剂,这种含氟长链化合物化学性质稳定,具有生物积累性,可能对环境产生负面影响。

为了减少含氟整理剂的使用,GE M Z 等<sup>[21]</sup>采用等离子体-超声联合的方法制备了一种以水为溶剂的硅氧烷水包油乳液“PDMS-in-water”,并用一步法对棉织物进行整理以降低织物的表面能。图 1 为自修复超疏水棉织物的制备及修复原理。

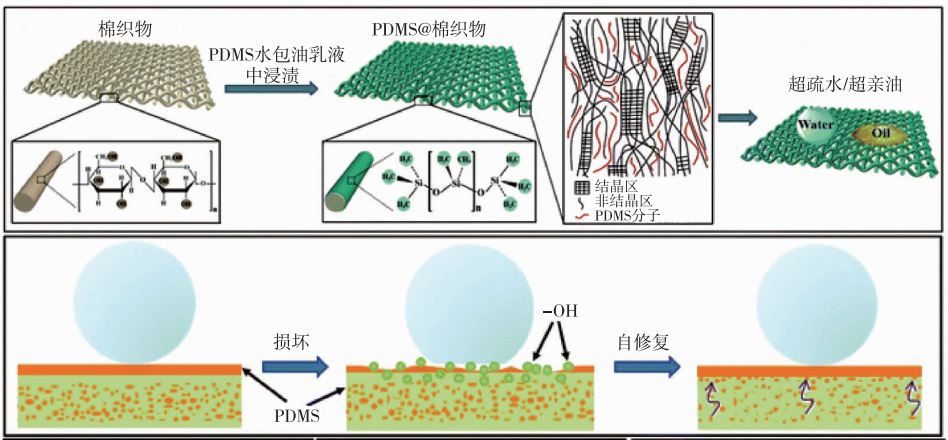


图 1 PDMS @ 棉织物修复原理

Fig.1 Principle of the self-healing process for PDMS @ cotton fabric

由图 1 可以看出,作者利用聚二甲基硅氧烷(PDMS)在热刺激下可以从棉纤维内部到外部自由扩散,制备出具有自修复性能的超疏水棉织物。这种超疏水棉织物在使用周期中可修复 4 000 次机械洗涤或磨损造成的疏水性能损失。应注意的是,虽然超疏水性能在热刺激下得到恢复,静态接触角恢复至 157.2°,但机械摩擦不仅降低了低表面能组分的含量,而且破坏了织物表面的粗糙结构,导致织物对水滴的黏附力增大,即使将织物表面翻转,液滴仍悬挂在织物表面。

可同时用于不同基材的无氟超疏水整理剂也是目前超疏水材料开发的重要发展方向之一。LI D W 等<sup>[22]</sup>在不同基材表面喷涂由环氧树脂(EP)、聚二甲基硅氧烷(PDMS)和改性 SiO<sub>2</sub> 组成的无氟悬浮液,获得超疏水材料。这种无氟悬浮液可在玻璃、铜、过滤纸以及海绵表面形成坚固的超疏水涂层,涂层表现出优异的疏水性能(静态接触角

为 159.5°,滚动角为 3.8°)。在高温环境下,经过 O<sub>2</sub> 等离子体刻蚀后的受损表面超疏水性可以迅速修复。这是由于高温可促进疏水性硅烷链(C—H)的迁移,在基材表面聚集进而恢复其低表面能。

### 1.2 湿度诱导修复

除温度诱导修复外,可利用环境湿度诱导超疏水涂层的修复。在一定湿度条件下,具有一定链段运动能力的低表面能物质达到新的平衡态,材料恢复超疏水状态。因此,聚合物链的柔顺性对其自愈合性显得尤为重要。

LI Y 等<sup>[23]</sup>通过层层自组装的方法将聚烯丙基胺(PAH)、磺化聚醚醚酮(SPEEK)、聚丙烯酸(PAA)交替组装在基底表面,制备出具有微纳米级粗糙结构、疏松多孔的薄膜(PAH-SPEEK/PAA),然后利用化学气相沉积的方法将全氟辛基三乙氧基硅烷(POTS)沉积在 PAH-SPEEK/PAA 薄膜表面,制备出静态接触角为 157°、滚动角低于 1°的超疏水涂

层。经  $O_2$  等离子体刻蚀后的薄膜呈亲水性,在  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、相对湿度 40% 的条件下,只需静置 4 h,薄膜即可恢复超疏水性。薄膜吸水后增加了 POTS 分子的运动能力,在自由能的驱动下,膜内的疏水 POTS 分子迁移至表面,从而修复其超疏水性。但是,这种层层自组装超疏水膜的制备采用了浸蘸法,比较耗时且不适合大尺寸基材进行超疏水涂层的制备。

### 1.3 紫外诱导修复

紫外光是一种最常见的光源,利用紫外响应性对超疏水涂层进行修复是一种简单、方便的修复手段。纳米二氧化钛以稳定的化学性质成为目前使用最广的光催化剂,已引入自修复超疏水材料的研发中。SHANG B 等<sup>[24]</sup>以改性的  $SiO_2$  和  $TiO_2$  纳米粒子为 Pickering 乳化剂,采用疏水分子聚硅氧烷为“补充剂”(聚硅氧烷大量无规则地分散在微胶囊内部及表面),制备出对紫外敏感的微胶囊。该微胶囊在储存低表面能组分的同时,可在基材表面构建多级粗糙结构,形成自修复超疏水涂层。当这种超疏水涂层暴露于紫外线或阳光下,利用  $TiO_2$  光催化

作用使微胶囊破裂释放出硅油,从而实现受损涂层的修复。当自修复超疏水材料经乙醇溶剂腐蚀后,材料表面呈亲水状态,在紫外照射 150 h 后,材料恢复超疏水性能。这种超疏水材料也可以修复因刮擦等物理因素造成的疏水性能降低。

### 1.4 其他诱导修复

除了上述诱导修复方法外,也可以通过在原有体系中引入一些有机溶剂或润滑剂等,刺激低表面能物质迁移至受损区域,对受损的超疏水材料进修复。LI Y M 等<sup>[25]</sup>将棉织物浸入 3-氨基丙基三乙氧基硅烷 (APS) 溶液中,利用羟基的脱水缩合将 APS 固定在棉纤维表面,然后通过苯乙烯 (St) 的原子转移自由基聚合,在棉织物表面形成聚苯乙烯 (PS) 刷;基于 PS 刷的刺激响应行为,从而制备出自修复超疏水棉织物。超疏水棉织物的制备及自修复机理如图 2 所示。当棉织物超疏水性能由于不良溶剂或磨损降低时,通过将损坏后的棉织物浸渍在甲苯中即可恢复其超疏水性。

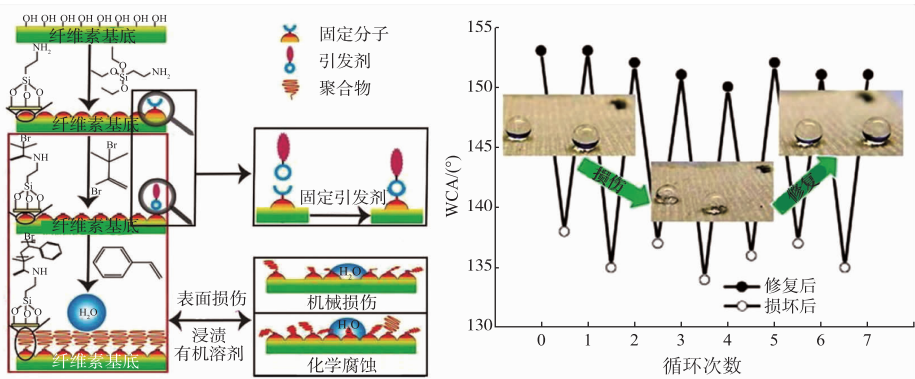


图 2 超疏水棉织物的制备及自修复机理示意

Fig. 2 Preparation and self-healing mechanism of superhydrophobic cotton fabric

## 2 结构损伤的修复方法

微纳粗糙结构是形成超疏水表面的一个重要条件,但在实际使用过程中,这种微纳粗糙结构很容易因机械摩擦或刮擦等物理因素被破坏。当超疏水材料的微纳结构被破坏时,材料便丧失了超疏水性能。这种结构的损伤可以利用外界刺激,使缺口周围的物质进行迁移,形成新的微纳粗糙结构;也可以在受损原位利用刻蚀、降解等方法构造微纳粗糙结构。

### 2.1 物质迁移

当利用物质迁移的方法修复超疏水表面的粗糙结构时,需要这种自修复超疏水涂层在外界刺激下具有流动、重组或膨胀变形等性能。LIU Y B 等<sup>[26]</sup>利用甲基丙烯酸 2-全氟辛基乙酯 (PFMA) 刷

的低表面能和刺激响应行为,复制出鲨鱼皮的微观结构,制备仿生超疏水自修复聚乙烯 (PDMS) 薄膜。使用手指摩擦模拟 PDMS 薄膜在水下受到的机械磨损,经 20 次摩擦循环后,PDMS 薄膜丧失了超疏水性,SEM 显示表面变得平坦,微纳粗糙结构减少;将受损的薄膜浸入 N-二甲基酰甲酰胺溶液 (DMF) 中 1 h,PDMS 薄膜的粗糙结构再次出现,并恢复超疏水性。

ZULFIQAR U 等<sup>[27]</sup>将采用三甲基氯硅烷改性的二氧化硅纳米粒子与硅酸钠溶液混合在一起,在不同基材表面形成超疏水涂层。在对基材进行摩擦实验之后,表面的微纳结构变得平坦,失去疏水性,将受损的基材放入丙酮溶液中进行修复,基材表面受损的微纳米结构在自由能的驱动下进行迁移,以达到修复微观结构的目的。然而这种修复方

法无法多次循环,在第 4 次摩擦-修复后,基材的静态接触角降至 150°。虽然利用物质迁移的方法可以修复因机械摩擦造成粗糙结构的损失,但进行物质迁移一般需要较多能量输入,如上述将受损的超疏水表面浸渍在 DMF 或丙酮溶液中,才能实现超疏水性能的修复,这种修复方法无法应用到实际的生活

### 2.2 结构重生

结构重生是修复超疏水表面微纳结构的另一种方法,在不同诱导条件下,损伤原位生成新的微纳粗糙结构修复其超疏水性能。LYU T 等<sup>[28]</sup>首次利用环氧形状记忆聚合物(SMP)制备出超疏水材料,此表面呈现类似于荷叶的微观结构,表现出低黏附性(SA=3°)。在经过机械压力或 O<sub>2</sub> 等离子体刻蚀后,材料表面的柱状微观结构和化学成分被破坏,丧失了超疏水性。热刺激下,利用 SMP 热响应记忆功能修复材料表面微观粗糙结构的损伤,疏水分子通过在材料表面的迁移修复低表面能物质的损伤。采用形状记忆材料开发具有多响应促进结构重生能力的自修复超疏水材料是重要发展趋势,为自修复材料的开发开辟了新的视角。PAN S Y 等<sup>[29]</sup>将制备的氟代烷基 pH 响应微胶囊沉积在热响应形状记忆聚合物(SMP)模板上,获得具有微胶囊修饰的超疏水形状记忆微柱阵列。该超疏水表面不仅可以利用微胶囊修复酸性刺激后升高的表面能,还能通过 SMP 热响应记忆功能修复塌陷压碎的表面微观结构,修复机理如图 3 所示。

具有更长的使用寿命和使用周期,拓宽了超疏水材料的应用领域,满足人们在多个领域对不同润湿性的需求。目前自修复超疏水材料已得到广泛的应用,如自修复超疏水织物、自修复油水分离材料、自修复防冰表面等。

### 3.1 自修复超疏水织物

由于超疏水织物具有较强的防水、防污、自清洁等性能,免去了织物的水洗过程,是目前功能纺织品研究的热点之一,但超疏水性能的不稳定限制其在实际生活中的应用。因此,获得稳固耐久的超疏水织物是目前发展的重要方向,自修复性能的引入提供了有效的解决途径。WANG H X 等<sup>[30]</sup>利用在聚酯织物上形成氟化聚倍半硅氧烷涂层以制备自修复超疏水织物。O<sub>2</sub> 等离子体刻蚀后,织物超疏水性受损,可通过低表面能分子在热刺激下的运动来恢复其超疏水性。李倩等<sup>[31]</sup>利用多巴胺覆载十八胺改性的介孔二氧化硅对棉织物进行整理,赋予棉织物超疏水性能。在经机械损伤后,十八胺通过介孔二氧化硅向外释放,再次形成超疏水表面。

### 3.2 自修复油水分离材料

油水混合物的随意排放造成海水水域污染日趋严重,严重破坏了生态环境。超疏水材料的疏水性、超亲油、高吸油性能使之成为各种油类分离及回收的理想材料。WANG B Y 等<sup>[32]</sup>通过超声分散聚多巴胺(PDA)和十八烷基三甲氧基硅烷(ODTMS)形成具有分层结构低表面张力微胶囊 PDA@ODTMS。将这种 PDA@ODTMS 胶囊整理在棉织物表面,织物表现出超疏水性,并可以快速吸收不同密度的油,例如,n-六烷(低密度油),四氯甲烷(高密度油)和石油等。当织物的超疏水表面因等离子体刻蚀或强酸/强碱溶液腐蚀后,丧失了超疏水性能,通过加热或摩擦方式,将微胶囊内部的 ODTMS 释放出来,从而恢复其超疏水性,延长超疏水织物的使用寿命。LIU G Y 等<sup>[33]</sup>利用硫醇-烯点击化学反应,将全氟环氧丙烯酸酯(PFDA)单体接枝到棉纤维表面,织物表现出良好的油水分离效果。经机械磨损织物丧失超疏水性能后,通过加热又可修复其超疏水性能。

### 3.3 自修复防覆冰表面

在低温环境下,涡轮机、飞机、太阳能电池板等机械表面会形成冰层,冰层的积累影响设备的正常运行。而超疏水表面具有较强的自清洁和防覆冰性能,广泛应用于防覆冰材料中。HAN G 等<sup>[34]</sup>利用聚丙烯乙(PS)作为遮蔽层,通过刻蚀方法模拟飞蛾眼柱状结构,通过旋转涂覆法将石蜡沉积在表

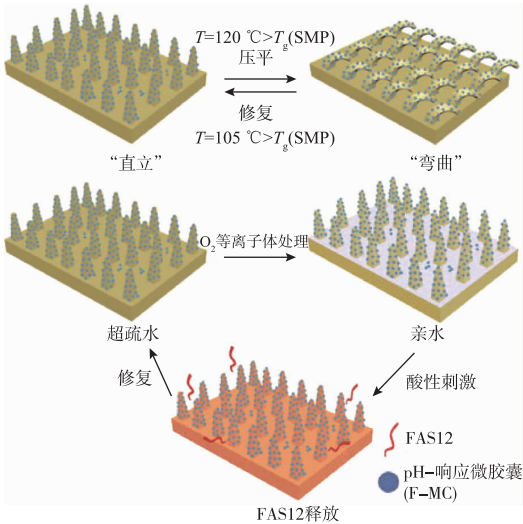


图 3 超疏水表面的修复机理示意

Fig. 3 Schematic diagram of repair mechanism of superhydrophobic surface

## 3 自修复超疏水材料的应用

与传统的超疏水材料相比,自修复超疏水材料

面,使表面形成自清洁、防冰覆涂层。由于飞蛾眼的柱状结构具有高表面透明度,石蜡层在受到机械划伤后,通过简单的阳光光照处理可以恢复表面的超疏水性。FU K 等<sup>[35]</sup>利用氟化聚氨酯(FPU)树脂通过两步硫醇点击反应合成 $\text{SiO}_2$ -FPU 整理剂,可在不同基材表面形成超疏水涂层。由于氟烷链的柔顺性使之具有一定的链段运动能力,在热刺激下可以迁移,因此可恢复受损表面的超疏水性能。

## 4 结 语

与普通超疏水材料相比,自修复超疏水材料提高了材料的稳定性和使用寿命,具有十分重要的实用价值。文中针对超疏水表面微纳粗糙结构及低表面能物质损伤的修复方法展开论述,介绍了利用温度、湿度、紫外等方法诱导修复低表面能物质的缺失,以及利用物质迁移和结构重生的方法对疏水表面微纳粗糙结构进行修复。此外,介绍了自修复超疏水材料在不同领域上的应用。然而自修复超疏水材料仍有许多特性亟待开发,针对低表面能物质与微纳粗糙结构的修复方法仍需进一步探索:

1) 作为“修复剂”的低表面能物质常采用含氟单体,因含氟整理剂对人体健康和生态环境的危害性大,具有生物积累性强、远距离环境迁移性强等特点。因此,采用无氟整理剂作为修复剂是自修复超疏水材料重点发展之一。

2) 需要对自修复测试进行标准化,统一表征超疏水材料的自修复性能。例如,在摩擦测试后,需要记录修复表面与水的滚动接触角,以表征水滴在材料表面的状态。而目前报道的文献中,很少提供修复后材料滚动接触角的信息。

3) 目前超疏水材料的修复过程需要一定的外界刺激,如高温、紫外、有机溶剂等,在自然环境下即可对超疏水材料损伤进行主动修复的材料需要进一步开发。

4) 尽管利用微胶囊作为“修复剂”制备的自修复材料已经得到广泛关注,但这种修复材料也存在修复速率慢、制备成本高以及工艺困难等问题。因此,在利用微胶囊制备自修复材料的理论、方法以及加工工艺需要进一步研究。

在后续自修复超疏水材料的研究和开发过程中,应着力于解决上述存在的问题,并采用节能、环保的技术路线制备自修复超疏水材料。

## 参考文献:

[1] TIAN X L, VERHO T, RAS R H A. Moving superhydro-

phobic surfaces toward real-world applications [J]. Science, 2016, 352(6282): 142-143.

[2] BRASSARD J D, SARKAR D K, PERRON J. Studies of drag on the nanocomposite superhydrophobic surfaces[J]. Applied Surface Science, 2015, 324: 525-531.

[3] QIAN H C, XU D K, DU C W, et al. Dual-action smart coatings with a self-healing superhydrophobic surface and anti-corrosion properties [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2017, 5(5): 2355-2364.

[4] ZHU T X, CHENG Y, HUANG J Y, et al. A transparent superhydrophobic coating with mechanochemical robustness for anti-icing, photocatalysis and self-cleaning[J]. Chemical Engineering Journal, 2020, 399:1-10.

[5] WANG N, XIONG D, DENG Y, et al. Mechanically robust superhydrophobic steel surface with anti-icing, UV-durability, and corrosion resistance properties[J]. ACS Applied Materials and Interfaces, 2015, 7(11): 6260-6272.

[6] 鲍恩泉,陈劲松,姜凌云,等. 仿生超疏水表面的制备与应用研究进展[J]. 材料保护, 2020, 53(6): 127-131,143.

BAO Enquan, CHEN Jinsong, JIANG Lingyun, et al. Preparation, application and research progress of biomimetic superhydrophobic surface[J]. Materials Protection, 2020, 53(6): 127-131,143. (in Chinese)

[7] 付少海,关玉,李敏,等. 基于仿生技术纺织品超疏水改性研究进展[J]. 服装学报,2016,1(1):1-8.

FU Shaohai, GUAN Yu, LI Min, et al. Development of super-hydrophobic textiles based on bionic technology [J]. Journal of Clothing Research, 2016, 1(1):1-8. (in Chinese)

[8] 杨明全,章磊,蒋昊琳,等. 超疏水表面的影响因素与制备的研究进展[J]. 化工科技, 2016, 24(4): 78-82. YANG Mingquan, ZHANG Lei, JIANG Haolin, et al. Influencing factor and fabrication of super-hydrophobic surface[J]. Science and Technology in Chemical Industry, 2016, 24(4): 78-82. (in Chinese)

[9] FÜRSTNER R, BARTHLOTT W, NEINHUIS C, et al. Wetting and self-cleaning properties of artificial superhydrophobic surfaces [J]. Langmuir, 2005, 21(3): 956-961.

[10] ZHAO Y, TANG Y W, WANG X G, et al. Superhydrophobic cotton fabric fabricated by electrostatic assembly of silica nanoparticles and its remarkable buoyancy [J]. Applied Surface Science, 2010, 256(22): 6736-6742.

[11] FILIPPOV A É, WOLFF J O, SEITER M, et al. Numerical simulation of colloidal self-assembly of superhydrophobic arachnid cerotegument structures[J]. Journal of Theoretical Biology, 2017, 430: 1-8.

[12] DAVIDOVIC S, MILJKOVIC M, LAZIC V, et al.

- Impregnation of cotton fabric with silver nanoparticles synthesized by dextran isolated from bacterial species *Leuconostoc mesenteroides* T3 [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2015, 131: 331-336.
- [13] XUE C H, FAN Q Q, GUO X J, et al. Fabrication of superhydrophobic cotton fabrics by grafting of POSS-based polymers on fibers[J]. *Applied Surface Science*, 2019, 465: 241-248.
- [14] CHENG Y, ZHU T X, LI S H, et al. A novel strategy for fabricating robust superhydrophobic fabrics by environmentally-friendly enzyme etching [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 355: 290-298.
- [15] HUANG Q Z, FANG Y Y, LIU P Y, et al. A novel strategy for durable superhydrophobic coating on glass substrate via using silica chains to fix silica particles[J]. *Chemical Physics Letters*, 2018, 692: 33-37.
- [16] YANG M P, LIU W Q, JIANG C, et al. Fabrication of superhydrophobic cotton fabric with fluorinated  $\text{TiO}_2$  sol by a green and one-step sol-gel process [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2018, 197: 75-82.
- [17] ZHOU H, WANG H X, NIU H T, et al. Superamphiphobic fabrics: superstrong, chemically stable, superamphiphobic fabrics from particle-free polymer coatings [J]. *Advanced Materials Interfaces*, 2015, 2(6): 1.
- [18] 武梦春. 自修复超疏水膜的构筑及功能[D]. 长春: 吉林大学, 2017.
- [19] KOBINA SAM E, KOBINA SAM D, LYU X, et al. Recent development in the fabrication of self-healing superhydrophobic surfaces [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 373: 531-546.
- [20] WANG H X, ZHOU H, GESTOS A, et al. Robust, superamphiphobic fabric with multiple self-healing ability against both physical and chemical damages [J]. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 2013, 5 (20): 10221-10226.
- [21] GE M Z, CAO C Y, LIANG F H, et al. A “PDMS-in-water” emulsion enables mechanochemically robust superhydrophobic surfaces with self-healing nature [J]. *Nanoscale Horizons*, 2020, 5(1): 65-73.
- [22] LI D W, WANG H Y, LIU Y, et al. Large-scale fabrication of durable and robust super-hydrophobic spray coatings with excellent repairable and anti-corrosion performance [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 367: 169-179.
- [23] LI Y, LI L, SUN J Q. Bioinspired self-healing superhydrophobic coatings[J]. *Angewandte Chemie*, 2010, 122 (35): 6265-6269.
- [24] SHANG B, CHEN M, WU L. Fabrication of UV-triggered liquid-repellent coatings with long-term self-repairing performance[J]. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 2018, 10(37): 31777-31783.
- [25] LI Y M, LI Q, ZHANG C Q, et al. Intelligent self-healing superhydrophobic modification of cotton fabrics via surface-initiated ARGET ATRP of styrene [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 323: 134-142.
- [26] LIU Y B, GU H M, JIA Y, et al. Design and preparation of biomimetic polydimethylsiloxane (PDMS) films with superhydrophobic, self-healing and drag reduction properties via replication of shark skin and SI-ATRP [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 356: 318-328.
- [27] ZULFIQAR U, AWAIS M, HUSSAIN S Z, et al. Durable and self-healing superhydrophobic surfaces for building materials[J]. *Materials Letters*, 2017, 192: 56-59.
- [28] LYU T, CHENG Z J, ZHANG E S, et al. Self-restoration of superhydrophobicity on shape memory polymer arrays with both crushed microstructure and damaged surface chemistry[J]. *Small*, 2017, 13(4): 1-8.
- [29] PAN S Y, CHEN M, WU L M. Smart superhydrophobic surface with restorable microstructure and self-healable surface chemistry[J]. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 2020, 12(4): 5157-5165.
- [30] WANG H X, XUE Y H, DING J, et al. Durable, self-healing superhydrophobic and superoleophobic surfaces from fluorinated-decyl polyhedral oligomeric silsesquioxane and hydrolyzed fluorinated alkyl silane [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2011, 50 (48): 11433-11436.
- [31] 李倩, 梁樱, 马莹. 介孔二氧化硅制备自修复的疏水棉织物[J]. *纺织科技进展*, 2015(1): 22-26.
- LI Qian, LIANG Ying, MA Ying. Preparation of mesoporous silica and its application in hydrophobic finishing on cotton fabric [J]. *Progress in Textile Science and Technology*, 2015(1): 22-26. (in Chinese)
- [32] WANG B Y, MA Y L, GE H Q, et al. Design and synthesis of self-healable superhydrophobic coatings for oil/water separation [J]. *Langmuir*, 2020, 36 (50): 15309-15318.
- [33] LIU G Y, WANG W, YU D. Robust and self-healing superhydrophobic cotton fabric via UV induced click chemistry for oil/water separation [J]. *Cellulose*, 2019, 26(5): 3529-3541.
- [34] HAN G, NGUYEN T B, PARK S, et al. Moth-eye mimicking solid slippery glass surface with icephobicity, transparency, and self-healing [J]. *ACS Nano*, 2020, 14 (8): 10198-10209.
- [35] 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: 1-13.