

海洋环境中自修复涂层研究进展

王巍^{1,2,3}, 王鑫^{1,3,4}, 刘晓杰^{1,3,4}, 樊伟杰^{1,3,4}, 李伟华^{1,3}

(1.中国科学院海洋研究所, 山东 青岛 266071; 2.南海海洋资源利用国家重点实验室(海南大学), 海口 570228; 3.海洋国家实验室海洋腐蚀与防护开放工作室, 山东 青岛 266237;
4.中国科学院大学, 北京 100049)

摘要: 论述了自修复材料的研究进展, 并以自修复诱导方式为依据, 概述了机械刺激、热刺激、电刺激、光刺激、pH 刺激等自修复方式。综述了海洋环境中水触发型、pH 敏感型、磁性梯度型、大尺寸破损修补型等自修复涂层研究进展, 总结了每种涂层的自修复机理, 展望了海洋环境中自修复涂层的发展方向。

关键词: 海洋环境; 自修复; 防护涂层; 水触发

DOI: 10.7643/ issn.1672-9242.2018.10.015

中图分类号: TL214+.6 **文献标识码:** A

文章编号: 1672-9242(2018)10-0089-09

Research Progress of Self-healing Coatings in Marine Environment

WANG Wei^{1,2,3}, WANG Xin^{1,3,4}, LIU Xiao-jie^{1,3,4}, FAN Wei-jie^{1,3,4}, LI Wei-hua^{1,3}

(1. Key Laboratory of Marine Environmental Corrosion and Bio-fouling, Institute of Oceanology,
Chinese Academy of Sciences, Qingdao 266071, China;

2. State Key Laboratory of Marine Resource Utilization in South China Sea (Hainan University), Haikou 570228, China;

3. Qingdao National Laboratory for Marine Science and Technology, Qingdao 266237, China;

4. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

ABSTRACT: The research progress of the self-healing materials was discussed. The method of self-healing trigger was used to outline the research development of self-healing methods of mechanical trigger, thermal trigger, electrical trigger, light trigger, and pH value trigger, respectively. Furthermore, this paper reviewed the development of self-healing coatings and healing mechanisms that used in marine environment, including water triggered coating, pH sensitive coating, magnetic gradient coating, and large-scale healing coating. Then, the trend for development of self-healing coating in marine application was discussed.

KEY WORDS: marine environment; self-healing; protective coating; water triggered

随着国家对海洋资源开发利用需求规模的不断扩大, 有机防腐涂层在海洋工程领域具有更为广阔的应用前景, 特别是在海洋腐蚀环境中的油气输送管线、船体、储油罐和油气平台等海洋钢结构物上的防腐应用更为普遍。由于海洋腐蚀环境的严酷性, 针对

传统有机涂层“被动”失效的特点, 研究人员希望实现涂层“主动愈合”的自修复功能, 从而减少人工修复成本, 并达到延长涂层服役寿命的目的。目前, 具有“智能的”、自修复功能防腐涂层的制备与应用研究已成为国内外涂层领域的研究热点^[1-2]。将“自修

收稿日期: 2018-07-13; 修订日期: 2018-08-13

基金项目: 国家杰出青年科学基金(51525903); 2016 南通市应用基础研究-工业创新(GY12016002); 青岛市源头创新计划(No. 17-1-1-98-jch); 青岛海洋科学与技术国家实验室“鳌山人才”卓越科学家计划项目(2017ASTCP-OS09); 海南大学南海海洋资源利用国家重点实验室开放课题(2018005)

作者简介: 王巍(1982—), 男, 山西大同人, 副研究员, 主要研究方向为海洋腐蚀与防护。

“复功能”引入到防腐涂层的失效抑制及减缓金属腐蚀过程的研究上，研制出作用于防腐涂层微观缺陷的自修复防腐材料将会带来腐蚀领域的技术革命。近年来，科研人员开展了海洋环境中的自修复涂层研究，文中重点介绍自修复材料和应用于海洋环境的自修复涂层研究进展。

1 自修复材料简介

智能自修复材料是一类具有在预定外界刺激下作出可控改变特点的材料，能够感知外部刺激（传感功能）、能判断并适当处理（处理功能）且本身可执行（执行功能）的材料。这些刺激反应可以改变试样形状、机械硬度/韧性、不透明性、多孔性等性能。自修复材料是智能材料的应用方向之一。传统涂层材料在服役过程中受到碰撞、光照等因素干扰，会产生裂纹。若不及时修复，腐蚀从微裂纹蔓延，最终导致材料失效。针对这一问题，研究学者提出了自修复的概念^[3]，在防腐涂料中添加具有自修复功能的填料，能够有效修复裂纹，延长材料使用寿命，起到良好的防腐蚀作用^[4-6]。与防腐蚀领域相关的自修复材料按照不同刺激源可分为机械刺激、热刺激、电刺激、光刺激、pH刺激等。

1.1 机械刺激

1.1.1 空心玻璃纤维

Bleay 等人^[7]在纤维管内部封装树脂和固化剂，并将功能化纤维添加到树脂中。当遇到机械划伤时，树脂内部划伤的纤维会有树脂和固化剂流出混合、发生固化反应，实现划伤区域自修复的目的，机理如图 1 所示。通过机械加载破坏试验，加载 1700~2000 N 范围之间的力，涂层的修复率在 69%~91% 之间，通过显微镜观察可确认在加载损伤处有自修复痕迹。Williams 等人^[8]将空心纤维植入树脂基体，修复效率较高，但是修复初期需要利用加热来诱导修复。通过

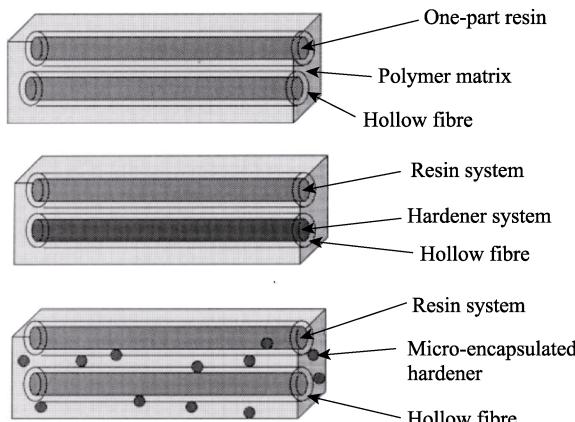


图 1 空心纤维聚合物修复组成

添加强化纤维或其他填充材料能提高聚合物材料的力学性能，但此类树脂在固化时由于重力作用纤维会下沉，存在明显的分层现象。在冲击负载下，此类聚合物的性能较差、易损坏^[9-10]。

1.1.2 微胶囊修复剂

微胶囊技术是近 30 年来发展起来的新工艺，通常称微囊化。利用天然或合成的高分子材料作为囊膜壁壳，将固态药剂或液态药剂包裹而成为微囊，也可使药剂溶解或分散在高分子材料基质中，形成基质型微小球状实体的固体骨架物称微球。核物质有两种释放方式：一是微胶囊壁由外力（如热、压力、腐蚀、溶解等）破坏完全失去阻隔作用而释放核物质，此方式不仅可以实现一次性释放，也可以缓慢释放；二是核物质主要在浓差动力下通过膜的渗透向外释放，此方式的缓慢释放可通过改变壁材的性质、厚度等实现。

目前用于腐蚀领域的微胶囊主要有两类针对防腐蚀的修复方式。

1) 填补型修复。在微胶囊的制备过程中，将修复剂包裹在微胶囊内部，并将微胶囊和修复剂、固化剂或催化剂按照固化成分配比混合于涂层中。填补修复型微胶囊的自修复原理如图 2 所示^[3]，涂层受外界环境的变化，如涂层老化、涂层划伤、液体渗入等原因导致微裂纹产生。当裂纹扩展到微胶囊，囊壁破裂，囊芯内的修复剂就会流出与涂层中预埋置的催化剂反应，实现固化修复，填补裂纹。

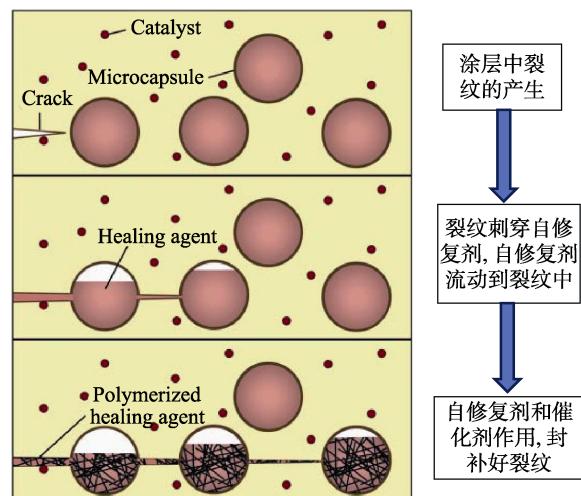


图 2 微胶囊自修复的原理

2) 金属基体表面反应。在微胶囊的合成过程中，将缓蚀剂作为囊芯材料包覆于微胶囊中，根据微胶囊的不同应用环境刺激，可实现缓蚀剂的缓慢控制释放^[11-12]。如图 3 所示^[13]，涂层受划伤后，划伤部位的微胶囊破裂，缓蚀剂流出，在金属表面形成一层钝化膜，阻挡了金属的腐蚀发生，从而阻碍基体腐蚀，实现了自修复功能。

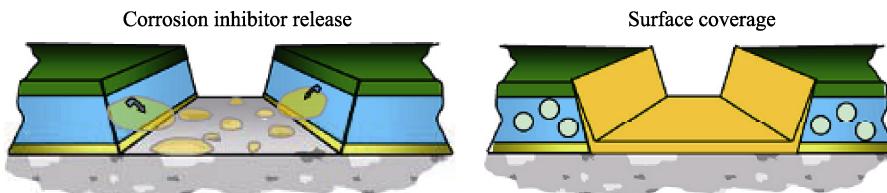


图 3 金属基体表面自修复原理

1.1.3 微脉管网络

由于空心玻璃纤维和微胶囊不能够在同一部位进行多次修复, Toohey 等人^[14]发明了仿微脉管自修复性能材料, 通过建立多体系修复功能, 模拟类似血管、脉络的修复机制^[15]。类似于人体的血液循环系统

由动脉和静脉构成, 微脉管涂层系统将修复剂与固化剂分别置于构建好的树脂管道中, 修复机理和空心玻璃纤维的类似, 如图 4 所示。划伤修复好的部位可实现多次划伤和修复, 但此类微脉管结构制作工艺复杂, 结构尺寸较大, 不适用于防腐涂层。

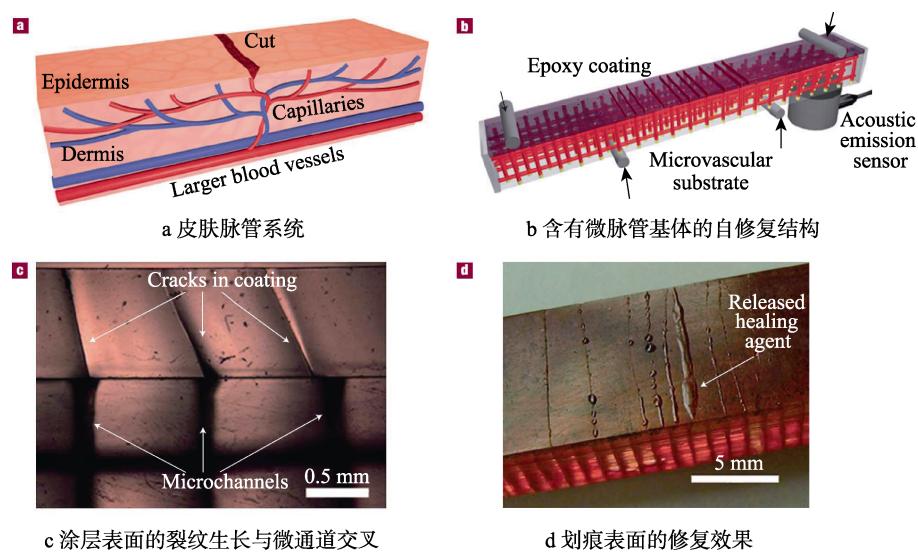


图 4 微脉管涂层系统原理

1.2 热刺激

自修复热塑性高分子材料能够通过分子间相互作用完成修复^[16-17]。该过程需要温度变化作为推动因素。在划痕处, 通过加热增大分子的运动能力和活性, 加快划痕两端长链分子的运动, 互相扩散、耦合、交联在一起, 通过高分子的相互运动实现热塑性材料的自修复。Chen 等人^[18]研究了呋喃和顺丁烯二酰亚胺的热刺激 Diels-Alder 反应可以修复其相关聚合物的微裂缝。呋喃和顺丁烯二酰亚胺的热反应过程如图 5 所示, 能发生 Diels-Alder 反应的材料是比较好的自修复材料, 但触发自修复过程需要通过加热实现。利用图 5 中的 Diels-Alder 反应机理, 将样品制成拉拔试样后, 测试拉伸过程中的应力-应变曲线。试样被拉断后加热可将拉断试样粘住愈合, 之后将愈合试样进行拉拔测试。从图 6 可知, 修复后样品的承载力下降, 修复效果明显。热修复后裂纹基本粘合愈合。

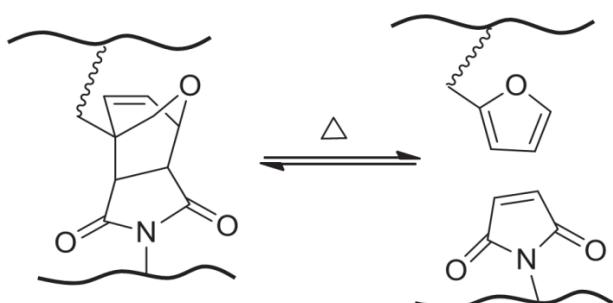


图 5 呋喃和马来酰亚胺的热刺激 Diels-Alder 反应

1.3 电刺激

材料表面形成的裂缝部位所能提供的电子传递的路径有限, 材料中的裂纹会导致材料的阻抗增加。当施加一个恒电位场时, 裂缝破损部位阻抗增加, 产生热量。局部的产热为裂缝修复提供基础, 而且通过电子反馈, 能够为材料提供无损检测。电磁材料结合了磁性机理和电刺激材料的热机理。这种热诱导方法主要用在生物医学领域, 将纳米磁性材料注射到实体

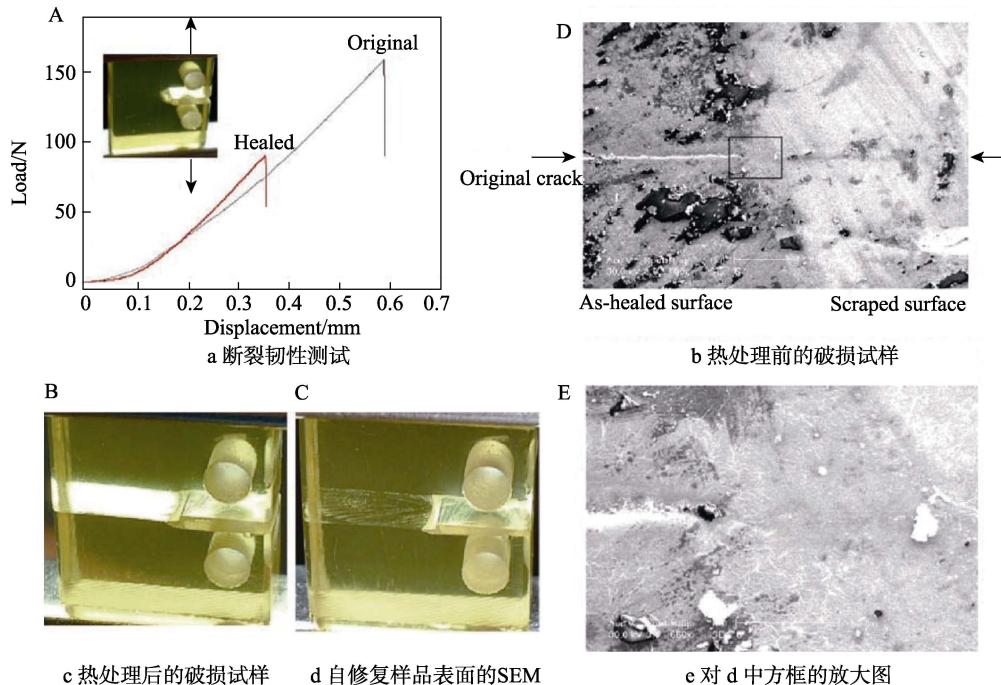


图 6 样品的修复效果

瘤中，然后放置在高频磁场中，纳米粒子震动引发孔隙温度升高，修复材料^[19]。如图 7 所示，含有铁基颗粒的二环戊二烯聚合物经电磁刺激后，裂缝修复完好^[20]。

1.4 光刺激

可逆光环化反应，通过光刺激诱导环化加成反

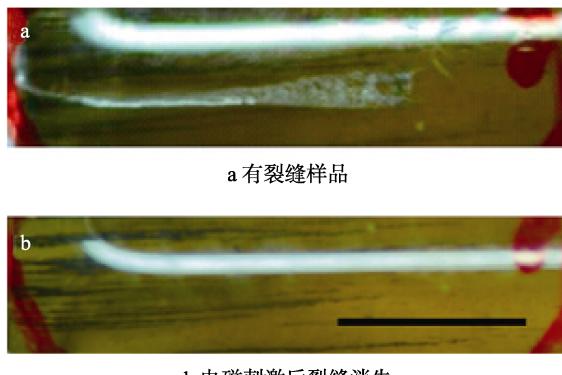


图 7 含有铁基颗粒的二环戊二烯聚合物基体

应，在一定波长的光波照射后经历环化作用^[22-23]。肉桂酸酯在特定的波长下 ($>280\text{ nm}$) 发生光环化交联反应，实现修复过程。Chung 等人^[21]使用红外光谱证实了光催化反应前后的官能团变化，如图 8 所示。无裂缝样品的屈服强度大于 40 MPa。当样品上制造人工裂纹后，屈服强度约为 3 MPa。加入肉桂酸酯后，样品具有修复能力，经光照过程中 $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 加热，屈服强度为 10.9 MPa。利用光刺激响应，可实现光环化反应材料的自修复过程。

1.5 pH 值诱导

Yabuki 等人^[24]利用 TiO_2 颗粒和干酪素结合体组成的有机涂层用于 pH 诱导研究。干酪素对 pH 敏感，pH 的变化会改变干酪素的润滑性能，制备的涂层在溶液中浸泡 4 h 后，干酪素开始松动。利用重力作用，干酪素会将 TiO_2 颗粒滑移到划痕处，不断填补划痕，直至缝隙部位与原涂层表面高度一致。实现了涂层的 pH 诱导自修复能力。

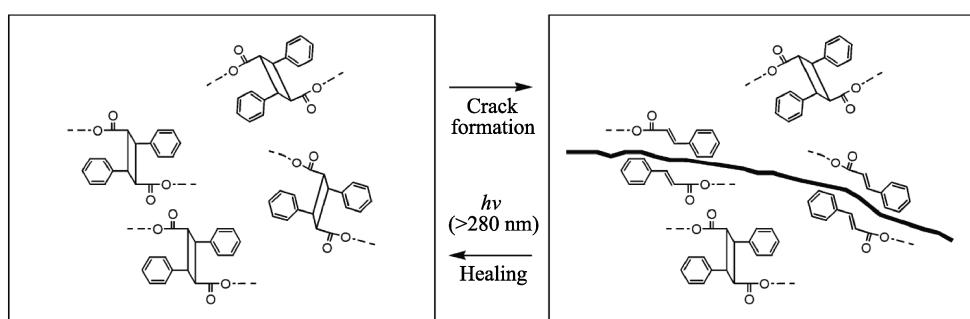


图 8 光致[2+2]环化加成反应

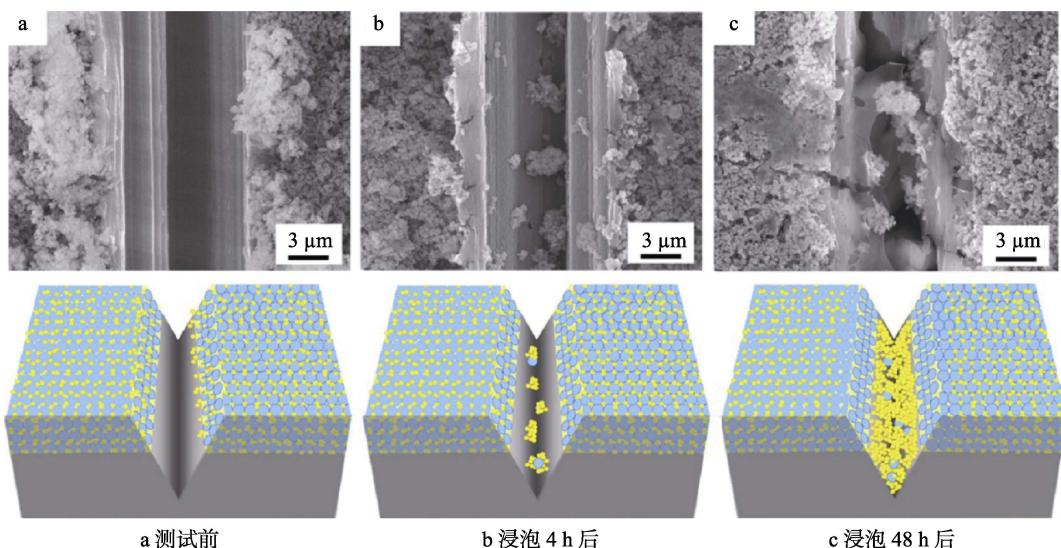


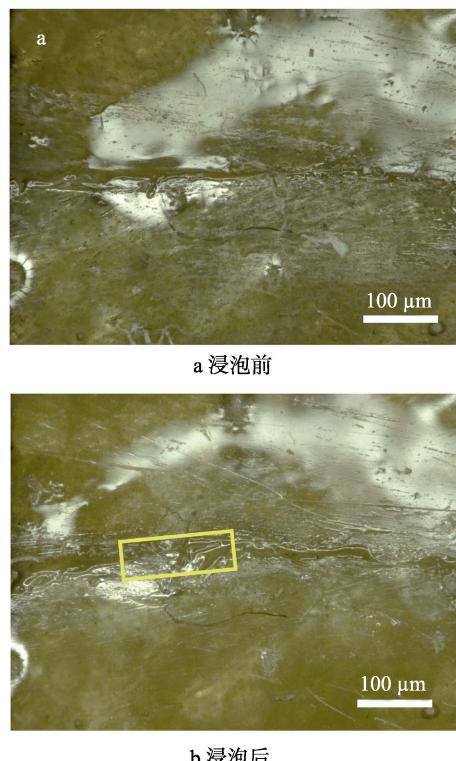
图 9 划痕样品的 SEM 照片

2 海洋环境中的自修复防腐涂层

2.1 水触发自修复涂层

微胶囊技术具有良好的化学稳定性、涂层兼容性、小尺寸可控性等特点, 是用于防腐蚀涂层中最有效的修复方式之一。国内外学者对微胶囊自修复技术展开了广泛研究。此外, 异氰酸酯能够在室温条件下发生聚合反应, 异氰酸酯胶囊型自修复体系无需额外包封固化剂或催化剂^[25-26], 水分可以使异氰酸酯单体固化成膜, 简化了自修复体系应用要求, 缩减了与实际应用之间的距离。Wang 等人^[26-28]提出了利用腐蚀过程中的“水”作为修复过程的“触发开关”, 制备了水触发涂层。在微裂纹产生时, 微胶囊破裂释放出异氰酸酯, 异氰酸酯在常温下发生聚合反应将裂纹粘结, 能够有效阻止腐蚀的发生, 延长防腐涂层使用寿命。自修复过程的完成只需要有水存在, 而不需要其他触发条件。微胶囊能够容易被水溶胀触发, 微胶囊的溶胀触发容易在水存在的条件下发生。微胶囊表面容易产生裂纹, 微胶囊壁上的裂纹是实现囊芯里的修复剂容易流出来固化的必要条件之一。自修复涂层划伤后在模拟海水溶液中浸泡前后的形貌如图 10 所示^[28]。基于实验数据建立了涂层的自修复和失效机理模型, 图 11 中描述了划伤后的自修复涂层在海水中的自修复过程^[29]。涂层被划伤后, 由于涂层存在弹性, 划痕缝隙的两边缝隙壁会回弹接触在一起, 此时海水不能直接渗透到缝隙底部。之后很短时间内, 海水渗透到缝隙口位置, 海水触发微胶囊的自修复材料。自修复材料与水混合并反应, 反应产物填补了缝隙底部和缝隙壁。虽然反应物填补了缝隙, 但是海水会继续沿着划痕处向修复的缝隙渗透。缝隙内的修复物质遭受海水的反复渗透, 缝隙壁内没有反应的微胶囊仍然有自修复功能。同时, 微胶囊具有溶胀性

质, 能够溶胀破裂释放修复剂。之后海水渗透到涂层内部, 导致微胶囊溶胀。之前未发生自修复反应的微胶囊溶胀流出修复剂, 进一步填补缝隙和渗水路径。修复材料再次形成屏障, 阻碍海水渗入。微胶囊与水反应生成的聚氨酯固体能够很好地填充裂纹、缝隙, 有效地阻挡了水从裂纹、缝隙的渗透路径, 显著减缓了金属的腐蚀过程。整个过程自发完成, 无需人工干预, 解决了防腐涂层在破损后就起不到防腐作用的问题, 有效地节约了资源, 节省资金, 在海洋环境防腐领域有着重大的意义。

图 10 自修复涂层划伤后在模拟海水溶液中浸泡前后形貌^[28]

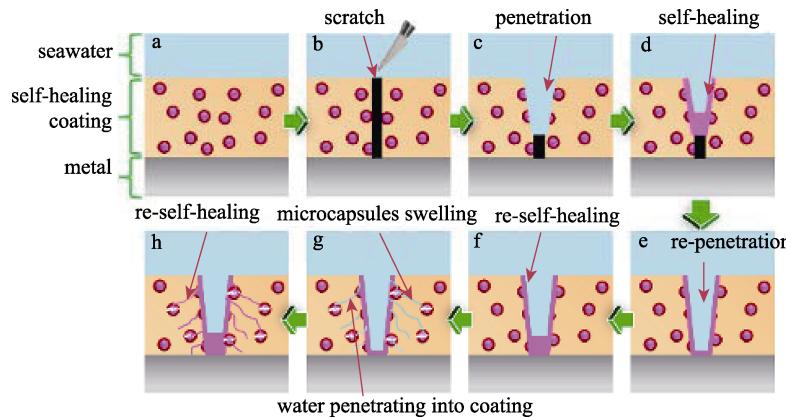


图 11 水触发自修复涂层的自修复机理模型

2.2 pH 敏感型自修复涂层

壳聚糖是第二大天然多糖，是甲壳素的脱乙酰产物^[30-33]，具有毒性低、生物相容性优异^[34]、分子上存在便于交联的氨基和羟基^[35]等特点。近年来将壳聚糖制备成担载功能物质的载体微球已广泛应用于农业^[36]、医药^[37-38]、食品领域^[39]。常见的制备壳聚糖载体微球的方法有乳化-固化化学交联法、离子凝胶法、凝聚-沉淀法。Liu 等^[40]将天然多糖壳聚糖用于载体微球制备，封装缓蚀剂（植酸钠、海藻酸钠）后添加到水性涂层中，研究了改性后涂层的防腐蚀机理，如图 12 所示。通过设计正交实验，确定了最佳载体形貌的控制参数。证明了缓蚀剂植酸钠和酒石酸钠在不同 pH 值环境下从载体壳聚糖微球中的释放速率均满足 $pH=9>pH=7>pH=3$ ，从载体海藻酸钠微球中的释放速率满足 $pH=9>pH=3>pH=7$ 。将天然多糖微球用于聚丙烯酸涂层，虽然能提高涂层防腐蚀性能，延长涂层使用寿命，但是制备过程中仍然存在两个主要问题：缓蚀剂的担载率低；将缓蚀剂微球添加到涂层中后会出现局部团聚现象，影响美观和涂层与金属基体的结合力。

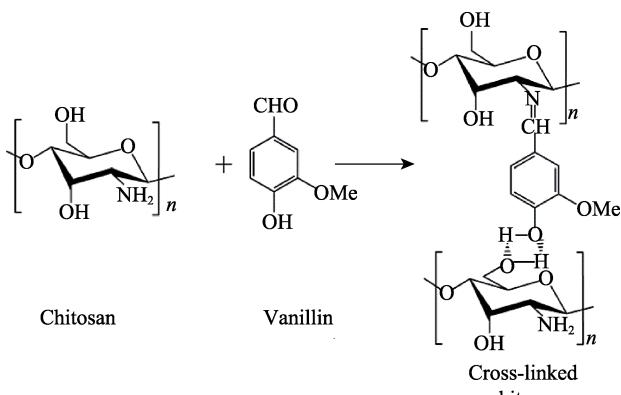


图 12 交联剂香草醛交联壳聚糖载体微球的机理

2.3 磁性靶向加速自修复涂层

Wang 等人^[41]探索了磁性自修复微胶囊的新型合

成方法，基于乳液聚合法，发明了磁性乳液聚合方法，制备出粒型完好的微胶囊。对比研究了磁性自修复微胶囊在不同黏度涂料中的移动速度。针对磁性自修复微胶囊在涂料应用中的靶向移动功能，研究了不同黏度涂料中的磁性自修复微胶囊的迁移速率。另外，在磁场的作用下，磁性自修复微胶囊可以与合成过程中产生的杂质进行有效分离，在实际工程应用中可显著提高成品率。采用 SVET 测试技术研究了自修复涂层的修复性能，如图 13 所示^[41]，证明了磁性梯度涂层具有显著的加速自修复能力，修复剂可快速、大量地在破損区域附近聚集，形成钝化膜，实现快速修复涂层，提高涂层阻抗，增强破損涂层的耐腐蚀能力。

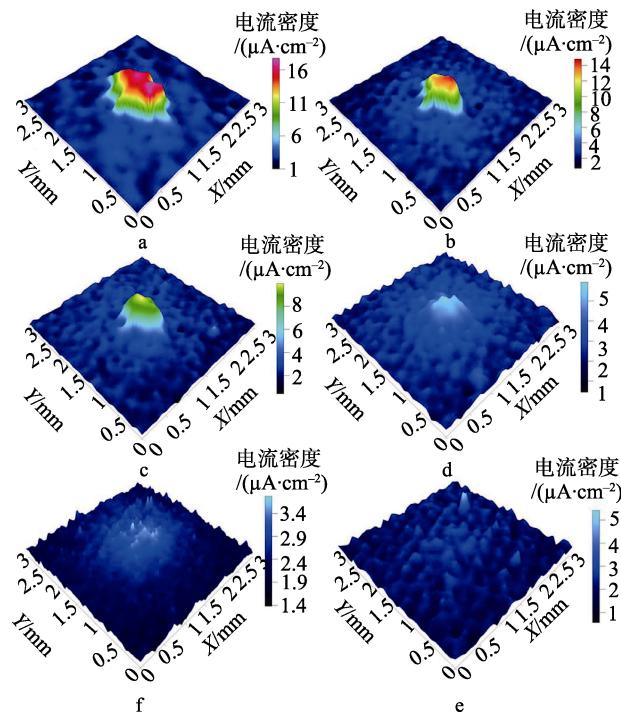


图 13 SVET 表征磁性涂层的修复过程

2.4 大尺寸破損自修复涂层

以上自修复涂层多应用于小尺寸裂纹的修复，由

于涂层中局部区域修复剂的存量有限, 当涂层破损裂纹大于 100 μm 时, 涂层难以完全修复和抵挡腐蚀发生。Fan 等人^[42]以聚己内酯为软段, 异氰酸酯为硬段, 1,4 丁二醇为交联剂合成了一系列硬段含量不同的交联型形状记忆聚氨酯涂层材料, 可实现大尺寸破损自修复。并联合采用形状记忆聚氨酯和阿洛丁微胶囊优势性能和不同因素触发特点, 研究了复合体系在铝合金表面的协同自修复机制, 探究了聚氨酯的软段和硬

段对形状记忆功能的调节机理。综合软段结晶和硬段含量对形状记忆聚氨酯结构与性能的影响, 并且考虑到形状记忆回复率, 认为硬段含量在 38.6% 时具有最好的形状记忆效应, 此时的软段结晶度也最高。图 14 证明了复合涂层体系的裂纹协同自修复能力^[42], 图中划痕处颜色变深, 证明了阿洛丁钝化剂成膜阻碍腐蚀发生。涂层基体在此基础上, 实现物理结构上的自愈合, 所有划痕位置已基本实现裂纹的修复。

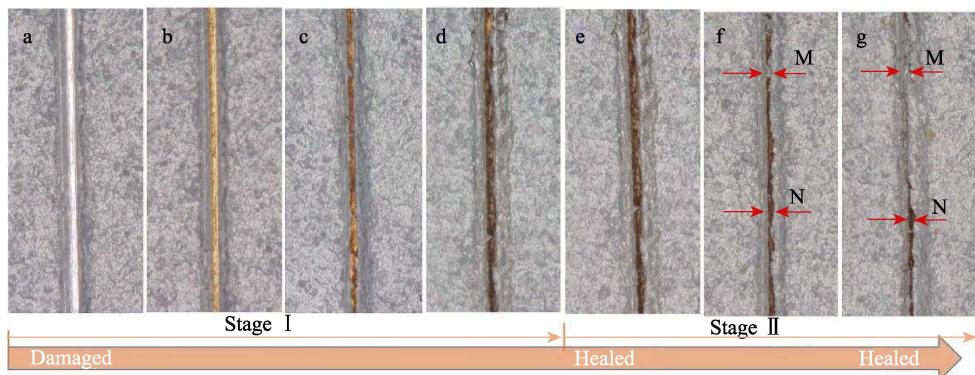


图 14 复合体系自修复过程光学形貌

3 结语

自修复涂层材料研究涉及高分子化学、涂料化学、腐蚀科学、材料加工等多学科交叉, 具有巨大的应用潜力和广泛适用性。已有新开发的自修复材料具有化学活性强、适用条件窄、功能简单等特点, 多数材料较难以涂层方式得到应用。未来新型海洋自修复涂层研究方向: 一是开发借助海洋环境存在的能量, 如风能、潮汐、摩擦能、热能等能量转化为修复过程需要能量的材料, 实现自修复; 二是尽量开发免维护、高修复率的涂层材料; 三是利用环境友好型材料, 开发低污染和无污染的自修复涂层材料。

参考文献:

- [1] YANG Y, URBAN M W. Self-healing Polymeric Materials[J]. Chemical Society Reviews, 2013, 42(17): 7446-7467.
- [2] WU M, JOHANNESSON B, GEIKER M. A Review: Self-healing in Cementitious Materials and Engineered Cementitious Composite as a Self-healing Material[J]. Construction & Building Materials, 2012, 28(1): 571-583.
- [3] WHITE S R, SOTTOS N R, GEUBELLE P H, et al. Autonomic Healing of Polymer Composites[J]. Nature, 2001, 409(6822): 794-797.
- [4] POSTIGLIONE G, TURRI S, LEVI M. Effect of the Plasticizer on the Self-healing Properties of a Polymer Coating Based on the Thermoreversible Diels-Alder Reac-
- [5] KÖTTERITZSCH J, STUMPF S, HOEPPENER S, et al. One-component Intrinsic Self-healing Coatings Based on Reversible Crosslinking by Diels-Alder Cycloadditions[J]. Macromolecular Chemistry & Physics, 2013, 214(14): 1636-1649.
- [6] ZHONG N, POST W. Self-repair of Structural and Functional Composites with Intrinsically Self-healing Polymer Matrices: A Review[J]. Composites Part A, 2015, 69(1): 226-239.
- [7] BLEAY S M, LOADER C B, HAWYES V J, et al. A Smart Repair System for Polymer Matrix Composites[J]. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2001, 32(12): 1767-1776.
- [8] WILLIAMS G, TRASK R, BOND I. A Self-healing Carbon Fibre Reinforced Polymer for Aerospace Applications[J]. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2007, 38(6): 1525-1532.
- [9] TRASK R S, WILLIAMS G J, BOND I P. Bioinspired Self-healing of Advanced Composite Structures Using Hollow Glass Fibres[J]. Journal of the Royal Society Interface, 2007, 13(4): 363-371.
- [10] MOTUKU M, VAIDYA U K, JANOWSKI G M. Parametric Studies on Self-Repairing Approaches for Resin Infused Composites Subjected to Low Velocity Impact[J]. Smart Materials and Structures, 1999, 8(5): 623.
- [11] YABUKI A. Self-healing Coatings for Corrosion Inhibition of Metals[J]. Modern Applied Science, 2015, 9(7): 214-219.

- [12] QIAN B, SONG Z W, HAO L, et al. Self-healing Epoxy Coatings Based on Nanocontainers for Corrosion Protection of Mild Steel[J]. *Journal of The Electrochemical Society*, 2017, 164(2): C54-C60.
- [13] GARCIA S J, FISCHER H R, VAN DER ZWAAG S. A Critical Appraisal of the Potential of Self Healing Polymeric Coatings[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2011, 72(3): 211-221.
- [14] TOOHEY K S, SOTTOS N R, LEWIS J A, et al. Self-healing Materials with Microvascular Networks[J]. *Nature Materials*, 2007, 6(8): 581-585.
- [15] WILLIAMS H R, TRASK R S, BOND I P. Self-healing Composite Sandwich Structures[J]. *Smart Materials & Structures*, 2007, 16(4): 1198-1207.
- [16] WOOL R P, OCONNOR K M. A Theory Crack Healing in Polymers[J]. *Journal of Applied Physics*, 1981, 52(10): 5953-5963.
- [17] KIM Y H, WOOL R P. A Theory of Healing at a Polymer-Polymer Interface[J]. *Macromolecules*, 1983, 16(7): 1115-1120.
- [18] CHEN X, DAM M A, ONO K, et al. A Thermally Re-mendable Cross-linked Polymeric Material[J]. *Science*, 2002, 295(5560): 1698-1702.
- [19] FORTIN JP, GAZEAU F, WILHELM C. Intracellular Heating of Living Cells Through Néel Relaxation of Magnetic Nanoparticles[J]. *European Biophysics Journal*, 2008, 37(2): 223-228.
- [20] SCHMIDT A M. Electromagnetic Activation of Shape Memory Polymer Networks Containing Magnetic Nanoparticles[J]. *Macromolecular Rapid Communications*, 2010, 27(14): 1168-1172.
- [21] CHANMOON C, YOUNGSUK R, SUNGYOUL C A, et al. Crack Healing in Polymeric Materials via Photochemical [2+2] Cycloaddition[J]. *Chemistry of Materials*, 2004, 16(21): 049394.
- [22] HASEGAWA M, SUZUKI Y, KITA N. Photocleavage of Coumarin Dimers[J]. *Chemistry Letters*, 2006(4): 317-20.
- [23] LEENDERS L H, SCHOUTEDEN E, SCHRYVER F C D. Photochemistry of Nonconjugated Bichromophoric Systems. Cyclomerization of 7,7'-polymethylenedioxy-coumarins and Polymethylenedicarboxylic Acid 7-coumarinyl Diesters[J]. *Journal of Organic Chemistry*, 1973, 38(5):168-172;
- [24] YABUKI A, SAKAI M. Self-healing Coatings of Inorganic Particles Using a pH-sensitive Organic Agent[J]. *Corrosion Science*, 2011, 53(2): 829-833.
- [25] HUANG M, YANG J. Facile Microencapsulation of HDI for Self-healing Anticorrosion Coatings[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2011, 21(30): 11123-11130.
- [26] WANG W, XU L, LIU F, et al. Synthesis of Isocyanate Microcapsules and Micromechanical Behavior Improvement of Microcapsule Shells by Oxygen Plasma Treated Carbon Nanotubes[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2013, 1(3): 776-782.
- [27] WANG W, XU L, LI X, et al. Self-healing Properties of Protective Coatings Containing Isophorone Diisocyanate Microcapsules on Carbon Steel Surfaces[J]. *Corrosion Science*, 2014, 80: 528-535.
- [28] WANG W, LI W, SONG L, et al. Self-healing Performance of Coatings Containing Synthetic Hexamethylene Diisocyanate Biuret Microcapsules[J]. *Journal of The Electrochemical Society*, 2017, 164(12): C635-C640.
- [29] WANG W, XU L, LI X, et al. Self-healing Mechanisms of Water Triggered Smart Coating in Seawater[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2014, 2(6): 1914-1921.
- [30] QIN Y Y, ZHANG Z H, LI L, et al. Physio-mechanical Properties of an Active Chitosan Film Incorporated with Montmorillonite and Natural Antioxidants Extracted from Pomegranate Rind[J]. *Journal of Food Science & Technology*, 2015, 52(3): 1471-1479.
- [31] MARROQUIN J B, RHEE K Y, PARK S J. Chitosan Nanocomposite Films: Enhanced Electrical Conductivity, Thermal Stability, and Mechanical Properties[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2013, 92(2): 1783-1791.
- [32] ZHANG Z H, HAN Z, ZENG X A, et al. Enhancing Mechanical Properties of Chitosan Films Via Modification with Vanillin[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2015, 81: 638-643.
- [33] WALKE S, SRIVASTAVA G, NIKALJE M, et al. Fabrication of Chitosan Microspheres Using Vanillin/TPP Dual Crosslinkers for Protein Antigens Encapsulation[J]. *Carbohydrate polymers*, 2015, 128: 188-198.
- [34] PENG H, XIONG H, LI J, et al. Vanillin Cross-linked Chitosan Microspheres for Controlled Release of Resveratrol[J]. *Food Chemistry*, 2010, 121(1): 23-28.
- [35] GUPTA K C, JABRAIL F H. Glutaraldehyde and Glyoxal Cross-linked Chitosan Microspheres for Controlled Delivery of Centchroman [J]. *Carbohydrate Research*, 2006, 341(6): 744-756.
- [36] COTA-ARRIOLA O, CORTEZ-ROCHA M O, BURGOS-HERNÁNDEZ A, et al. Controlled Release Matrices and Micro/Nanoparticles of Chitosan with Antimicrobial Potential: Development of New Strategies for Microbial Control in Agriculture[J]. *Journal of the Science of Food & Agriculture*, 2013, 93(7): 1525.
- [37] JYOTI K, BHATIA R K, MARTIS E A F, et al. Soluble Curcumin Amalgamated Chitosan Microspheres Augmented Drug Delivery and Cytotoxicity in Colon Cancer Cells: In Vitro and in Vivo Study[J]. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 2016, 148: 674-683.

- [38] MEININGER M, WOLF-BRANDSTETTER C, ZERWECK J, et al. Electrochemically assisted deposition of strontium modified magnesium phosphate on titanium surfaces [J]. Materials Science & Engineering C-Materials for Biological Applications, 2016, 67: 65-71.
- [39] LIANG X, DUAN J, XU Q, et al. Ampholytic Microspheres Constructed from Chitosan and Carrageenan in Alkali/Urea Aqueous Solution for Purification of Various Wastewater[J]. Chemical Engineering Journal, 2017, 317: 766-776.
- [40] XIAOJIE L, WEIHUA L, WEI W, et al. Synthesis and Characterization of pH-responsive Mesoporous Chitosan Microspheres Loaded with Sodium Phytate for Smart Water-Based Coatings [J]. Materials and Corrosion, 2018, 69(6): 736-748.
- [41] WANG W, LI W, FAN W, et al. Accelerated Self-healing Performance of Magnetic Gradient Coating[J]. Chemical Engineering Journal, 2018, 332: 658-670.
- [42] FAN W, LI W, ZHANG Y, et al. Cooperative Self-healing Performance of Shape Memory Polyurethane and Alodine-containing Microcapsules[J]. RSC Advances, 2017, 7(74): 46778-16787.