

·综述·

多孔聚合物涂层制备技术的研究进展

苏凯宇¹ 叶宇琛² 李艳丽¹ 叶先科² 皮红^{1*}

(¹四川大学高分子研究所 先进高分子材料全国重点实验室 成都 610065)

(²湖北科迪雅科技有限公司 随州 441300)

摘要: 多孔聚合物涂层因其独特的轻量化特性与高功能性优势,在众多领域呈现出广阔的应用前景。本文综述了近 5 年多孔聚合物涂层制备技术的研究进展,重点评述了相分离法、化学气相沉积法、致孔剂法、自组装法等主要的原位制备技术,详细阐述了各类方法的成孔机理和典型工艺,并归纳了现有技术普遍面临的挑战,如对有机溶剂依赖性大、设备要求高、成本高等。综合对比显示,复合法因其分步优化的模块化特性,有望突破现有技术的瓶颈,推动多孔聚合物涂层制备方法向绿色化、便捷化、低成本化方向发展。

关键词: 多孔聚合物涂层; 多孔结构; 原位制备技术; 复合法; 致孔机理

Research Progress in Fabrication Techniques for Porous Polymer Coatings

SU Kai-yu¹, YE Yu-chen², LI Yan-li¹, YE Xian-ke², PI Hong^{1*}

(¹Polymer Research Institute, National Key Laboratory of Advanced Polymer Materials,
Sichuan University, Chengdu 610065)

(²Hubei Kediya Technology Co., Ltd, Suizhou 441300)

Abstract: Owing to their unique lightweight characteristics and superior functional properties, porous polymer coatings hold immense application potential in numerous fields. This article provides a comprehensive review of the research progress in the fabrication technologies of porous polymer coatings over the past five years. It critically assesses mainstream *in situ* preparation techniques, including phase separation, chemical vapor deposition, porogen leaching, and self-assembly, providing detailed elaborations of their pore-forming mechanisms and representative processes. The review further summarizes the common challenges faced by existing technologies, such as high dependence on organic solvents, stringent equipment requirements, and significant costs. A comprehensive comparison indicates that the composite method, leveraging its modular nature for step-by-step optimization, is expected to overcome the current bottlenecks and advance the preparation methods of porous polymer coatings towards enhanced environmental sustainability, operational simplicity, and cost-effectiveness.

Keywords: Porous polymer coatings; Porous structure; *In situ* preparation techniques; Composite method; Pore-forming mechanisms

引用: 苏凯宇, 叶宇琛, 李艳丽, 叶先科, 皮红. 多孔聚合物涂层制备技术的研究进展. 高分子通报, 2026, 39(2), 199–212.

Citation: Su, K. Y.; Ye, Y. C.; Li, Y. L.; Ye, X. K.; Pi, H. Research progress in fabrication techniques for porous polymer coatings. *Polym. Bull.* (in Chinese), 2026, 39(2), 199–212.

2025-07-13 收稿, 2025-10-19 录用, 2025-12-05 网络出版

* 通信联系人: 皮红, E-mail: ph@scu.edu.cn

doi: 10.14028/j.cnki.1003-3726.2025.25.196

在现代工业中,聚合物涂层被广泛应用于航空航天、电子设备、石油化工以及汽车制造等多个关键领域,发挥着物理防护、化学防护、提升产品性能与质感等重要作用。多孔聚合物涂层因独特的多孔结构,具备低密度、高比表面积、良好吸附性能等优势,不仅能大幅提升涂层的综合性能,还能通过轻量化聚合物涂层以降低产品重量,提升能源利用效率。同时,还可通过调控孔隙结构实现多孔聚合物涂层的性能定制化,满足多样化应用场景。特别地,在分离富集^[1-4]、被动制冷^[5-7]、防污减阻^[8-10]、粒子传输^[11-14]等特殊场景的应用日益增长。

有别于多孔聚合物,多孔聚合物涂层作为一种涂层材料,在制备过程中往往需要考虑多孔结构与涂层形式之间的协调统一,因此其制备技术比较特殊。目前制备多孔聚合物涂层的常用技术包括两大类,一是能够直接在基材上形成多孔涂层的相分离法、化学气相沉积法、静电纺丝法等,称为原位法;二是分步实现多孔结构的构筑与涂层材料的复合,称为复合法。

本文对近5年多孔聚合物涂层制备技术的研究进展进行归纳总结,并就当前面临的挑战展开分析。通过梳理这一领域的技术脉络,旨在为无溶剂化、低成本、高性能多孔聚合物涂层的设计与制备提供参考。

1 原位法制备多孔聚合物涂层

1.1 相分离法

相分离法是制备多孔聚合物涂层常用的手段之一^[15],致孔原理可以概括为:通过多种方式使得聚合物溶液或熔体发生相分离即形成聚合物含量分布不均的非均相体系,当聚合物富相逐渐固化后,再利用蒸发等手段去除异相从而得到多孔结构。从发生相分离的诱因角度出发,相分离法大致可以分为热诱导相分离法^[16,17](thermally induced phase separation, TIPS)、非溶剂诱导相分离法^[18,19](non-solvent induced phase separation, NIPS)、聚合诱导相分离法^[20,21](polymerization induced phase separation, PIPS)和化学诱导相分离法^[2,22]。

1.1.1 热诱导相分离法

1981年,热诱导相分离法这一致孔技术在Castro^[16]制备多孔聚合物的研究中被首次提出,经过多年的发展,已经非常成熟。该方法的致

孔过程为:将聚合物在其熔点以上混溶于稀释剂(一般为高沸点、低挥发性的溶剂)中,配置成均相溶液,而后再进行冷却。在降温过程中均相体系会发生相分离,最终形成以聚合物为连续相,稀释剂为分散相的非均相体系,之后再通过萃取等方法去除稀释剂后便得到多孔聚合物材料。

Park等^[5]在采用环保材料实现辐射冷却的研究中提到了以聚乳酸(PLA)为原料利用热诱导相分离法制备多孔聚合物涂层的方法,该涂层可以用于被动日间辐射冷却(passive daytime radiative cooling, PDRC)。研究人员将PLA与扩链剂混合后于高温下与四氢呋喃和水的混合溶液混溶,在-8℃下进行液-液相分离,随后用乙醇置换溶剂,真空干燥后激光切割得到涂层。所制备的涂层呈现出相互连通的多孔网络状结构,孔径分布呈现双峰结构,主要孔径1.7 μm、次要孔径10.0 μm,能够高效反射太阳辐射并实现散热作用。Hou等^[23]进一步拓展PLA的性能边界,将聚左旋乳酸(poly(L-lactic acid), PLLA)与聚右旋乳酸(poly(D-lactic acid), PDLA)按50/50共混,利用热诱导相分离法,通过立体复合物晶体的异相成核作用诱导叶片状定向孔结构,孔径为0~10 μm,涂层耐热温度提高32℃,适用于微滤与包装领域。不同于生物基材料体系,Wang等^[24]选用聚偏氟乙烯-聚丙烯腈(PVDF-PAN)极性共混物,通过热诱导相分离过程,利用两者热力学不相容性诱导微相分离,形成含C≡N/C-F基团的微米级(1~10 μm)多孔涂层,适用于锂电池领域。

上述3项工作均在聚合物骨架固化后将溶剂去除,仅利用了多孔涂层自身的性质,但实际上这种选择一定程度上舍弃了热诱导相分离法的特点。Lu等^[8]提出一种基于热诱导相分离机理的一步法制备聚丙烯基的光滑注液多孔表面(SLIPS)涂层的方法。该方法通过高温下配置聚丙烯(PP)、润滑剂硅油和稀释剂十六烷的均相溶液并涂覆在基底上,经冷却后,构建出由PP颗粒连接成的微米级多孔网络状结构,同时硅油作为润滑剂浸润其中,所制备的多孔涂层具备突出的自清洁、抗腐蚀性能,平均面积从0.23~0.97 μm²可调。这种制备方法充分利用了热诱导相分离法分相后一相以液态与另一相共存的特点,简化了传统SLIPS的多步制备工艺。

1.1.2 非溶剂诱导相分离法(NIPS)

顾名思义, NIPS法以非溶剂为诱因引发相分离, 是制备多孔聚合物涂层极其常见的方法之一。聚合物均相溶液中的溶剂与外来非溶剂接触后会相互扩散, 溶液的热力学性质进而改变, 当体系内的非溶剂超过临界值后便会引发相分离。按照非溶剂传质途径的不同, NIPS法可分为蒸发诱导相分离^[25-27](evaporation induced phase separation, EIPS)、蒸气诱导相分离^[28,29](vapor induced phase separation, VIPS)以及浸没沉淀相分离^[30-32]或液致相分离(liquid induced phase separation, LIPS)。

蒸发诱导相分离法(EIPS)最早由Kesting^[33]提出, 是通过控制聚合物、溶剂和非溶剂的三元体系中溶剂的蒸发来诱导相分离的。在溶剂蒸发之前溶液为均相体系, 但随着溶剂的快速蒸发, 体系变为不稳定状态, 聚合物与非溶剂发生相分离。非溶剂与溶剂的接触一般是通过向聚合物溶液中直接滴加非溶剂的方式实现的, 混合溶液配置完成后将其涂覆到基材上, 等待溶剂蒸发完全后去除剩余的非溶剂, 便得到了多孔聚合物涂层, 制备示意图如图1所示。

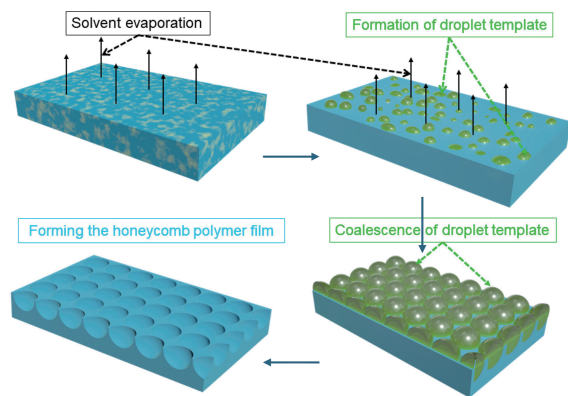


图1 EIPS法制备蜂窝状图案涂层的示意图^[34](2021 American Chemical Society 版权许可)

Figure 1 Schematic diagram of the preparation of honeycomb-patterned coatings by the EIPS method (Reprinted with permission from Ref. [34]; Copyright (2021) American Chemical Society)

在利用EIPS法制备多孔聚合物涂层相关工作中, Gao等^[6,35,36]开展了一系列深入的研究并提出了一套成熟的构建策略, 制备了以聚偏氟乙烯-六氟丙烯(P(VDF-HFP))为基础的PDRC多孔涂层。研究人员将P(VDF-HFP)、非溶剂去离子水和溶剂丙酮按1:1:8的质量比混合, 在约60℃的

条件下持续搅拌1 h后, 将其均匀涂覆在玻璃平板上。在室温通风环境下, 涂层内易挥发的丙酮迅速蒸发, 致使水在体系内部形成纳米/微米级液滴。随着丙酮完全挥发, 这些液滴也逐渐蒸发殆尽, 最终形成表面和内部呈现丰富微纳多孔结构的PDRC多孔涂层。

Gao等^[37]则在EIPS法制备PVDF-HFP基PDRC的基础上, 进一步引入磷系阻燃剂铝二乙基膦酸盐(ADP), 构建了兼具高效辐射冷却与阻燃性能的xADP/PVDF-HFP多孔聚合物涂层。

Hong等^[38]针对传统EIPS法制备的多孔聚合物涂层在不同湿度环境下性能不稳定的问题, 添加了第四组分——气相二氧化硅。通过将P(VDF-HFP)和气相二氧化硅在40℃分散于丙酮, 再缓慢滴加非溶剂去离子水形成特定比例的透明分散液, 然后经浇铸、干燥, 制备出多孔涂层, 有效防止了多孔涂层在高湿度下发生微孔塌陷, 几何平均直径维持在4.5 μm以上。Wu等^[39]同样基于前人研究, 为解决传统被动辐射冷却材料冬季过冷问题, 在EIPS致孔过程中添加热致变色粉末作为第四组分, 拓展了多孔聚合物涂层在建筑能源领域的应用。

如图2所示, 蒸气诱导相分离法(VIPS), 是将聚合物均相溶液涂覆到基材上并曝露在一定温度和湿度的环境中, 在溶剂挥发的过程中气态的非溶剂(一般是水蒸气)会因浓度差扩散到未干燥的涂层中, 随着溶剂与非溶剂的交换体系逐渐发生相分离, 最终经干燥制得多孔聚合物涂层, 该方法最早由Zsigmondy^[40]提出。

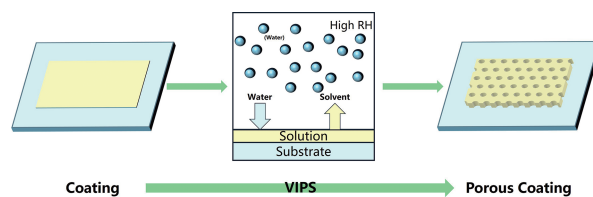


图2 VIPS法制备多孔涂层的示意图

Figure 2 Schematic diagram of the preparation of a porous coating via the VIPS method

Ramezani等^[41]利用VIPS法, 在温度20℃、相对湿度50%的条件下, 采用喷涂法制备了以PVDF和二硫化钼(MoS₂)为原料的纳米复合涂层。Zou等^[28]结合EIPS法和VIPS法, 制备了用于PDRC的聚乙烯-聚硅酸盐(PE-SiO_x)多孔聚合物涂层。

Zhang等^[42]以PVDF、聚乙烯醇(PVA)为原料,二甲基亚砜(DMSO)为良溶剂,采用环境湿度诱导相分离(AHIPS)法(属VIPS工艺),制备了用于PDRC的微米-纳米分级多孔氟聚合物(APFA)涂层,孔径分布范围为20~125 nm和2~6 μm 。Wang等^[29]开发了一种新颖的一步反应性蒸气诱导相分离(RVIPS)法,用于制备基于PVDF-HFP的多孔聚合物电解质(PPE)膜,即在可反应气氛下进行VIPS过程,使得化学反应与VIPS同步发生,突破了传统VIPS法仅依赖物理过程调控微观结构的局限,所制得的涂层孔径处于4~18 μm 之间。

如图3所示,浸没沉淀相分离法(LIPS)是指将聚合物均相溶液涂覆到基材后迅速置于非溶剂中,使溶剂与非溶剂相互扩散从而引发涂层相分离的方法,这一方法最早由Loeb^[43]提出。Zhu等^[30]采用LIPS法制备了各向异性的P(VDF-HFP)多孔聚合物辐射冷却涂层。他们先将P(VDF-HFP)溶解于二甲基甲酰胺(DMF)制成前驱体溶液,涂覆在基材上后立即浸入非溶剂去离子水中。在浸没过程中DMF与水持续发生双扩散,致使聚合物发生相分离,形成各向异性的微滴,最后经干燥得到多孔聚合物涂层,表面具有直径为4 μm 的圆形孔,截面具有4 $\mu\text{m} \times 7 \mu\text{m}$ 的椭圆型孔。类似地,Yang等^[44]以P(VDF-HFP)、电气石为原料,二甲基乙酰胺(DMAC)为溶剂制成前驱液,涂覆聚酯织物后浸入去离子水引发相分离,干燥后制得平均孔径约400 nm的PDRC。Xie等^[45]采用LIPS法,以甲磺酸(MSA)与硫酸(SA)为混合溶剂配制聚醚醚酮(PEEK)溶液,涂覆于PEEK基材后浸入去

离子水中,制得表面微米级双连续结构、截面含0.5~2.0 μm 海绵状孔的磺化PEEK多孔涂层。

此外,Williams等^[32]利用了一种特殊的LIPS法制备出性能优异的多孔聚合物涂层。研究人员将聚合物溶解于特定溶剂体系后滴加到湍流状态下的非溶剂中,液滴会受到非溶剂的拉扯呈现树枝状,同时溶剂与非溶剂持续相互扩散,最终形成软树枝状胶体(SDC)。随后,把这些SDC悬浮在乙醇中并均匀浇铸在基底上,随着乙醇挥发,SDC的分层分支纤维相互交织,构建出孔隙率最高可达92.49%的高度多孔连续网络涂层。

1.1.3 聚合诱导相分离法(PIPS)

PISP法制备多孔聚合物涂层的原理是:将包含聚合物单体、交联剂、致孔剂和引发剂的混合溶液涂覆后,在引发剂作用下引发聚合反应,随着聚合反应的进行,体系内聚合物的浓度不断上升,当聚合物浓度超出其在反应体系中的溶解极限时,聚合物开始沉淀析出从而引发相分离现象。在相分离过程中,体系逐渐形成连续的聚合物固相和被致孔剂填充的孔隙相,最终构建出多孔结构。通过合理调整混合溶液中各成分的种类、比例等,可以实现对多孔聚合物涂层的孔径大小、孔隙率等微观结构特征的有效调控。

Luo等^[47]配置了以三羟甲基丙烷三丙烯酸酯(TMPTA)和乙烯基三乙氧基硅烷(VTES)为原料,二苯基(2,4,6-三甲基苯甲酰基)氧化膦(TPO)为光引发剂的混合液,并将其滴涂在特定装置上,紫外灯照射300 s,在照射时TMPTA和VTES发生自由基共聚,生成的聚合物与溶剂(即VTES)因混

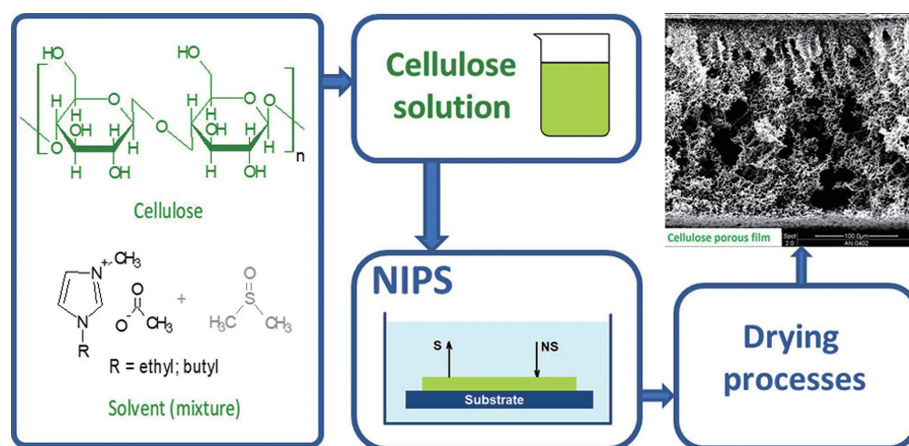


图3 LIPS法制备多孔涂层的示意图^[46] (开放获取, 2020 American Chemical Society 版权许可)

Figure 3 Schematic diagram of the preparation of a porous coating via the LIPS method (Reprinted with permission from Ref. [46] Copyright (2020) American Chemical Society)

溶性差而发生相分离,干燥除去残留VTES后即得具有分级多孔结构的聚(TMPTA-VTES)涂层,孔径主要处于200 nm~8 μm 。

按照相同的方法,Goralczyk等^[20]制备出一种名为Fluoropor的超疏水多孔聚合物涂层。不同的是,研究中采用了外加的致孔剂,即环己醇和1H,1H,2H,2H-全氟辛醇,作为分相过程中的聚合物贫相。研究证明,常用的致孔剂组合环己醇/癸醇^[48]以及1-丙醇和1,4-丁二醇^[21]也可以应用于PIPS法制备多孔聚合物涂层中。

1.1.4 化学诱导相分离法

化学诱导相分离法是指通过外加化学试剂使聚合物涂层发生相应反应而引发相分离。

Hu等^[22]在制备高稳定性多孔聚电解质涂层的研究中提出了一种利用酸性溶液处理涂层从而构筑多孔结构的方法。该方法先利用原位光聚合技术,在聚乙烯亚胺(PEI)网络中生成聚丙烯酸(PA),构建起PEI/PAA涂层,然后将涂层浸入pH=2.8的酸溶液中30 min。在这一过程中PA发生质子化,分子链疏水性增强;同时PEI的氨基电离程度增加,导致PEI与PA之间原本通过静电相互作用形成的离子键被破坏,使得聚电解质链之间的相互作用发生改变,最终促使水相和聚电解质之间发生微相分离,成功构筑出孔径为数十微米的多孔结构。

Patinha等^[2]在制备用于固相微萃取(SPME)的多孔聚离子液体(PIL)涂层时提出了一种利用碱性溶液处理涂层从而构筑多孔结构的方法。研究人员将疏水性的咪唑型PIL(PCMVImTFSI)和PA按特定比例配制成的溶液浸涂到不锈钢丝上,干燥后浸入氨水溶液中。在这一过程中,氨分子扩散进入聚合物涂层,使PA中和成聚丙烯酸铵,进而与PCMVImTFSI发生离子络合;与此同时,水分子的扩散促使疏水性的PCMVImTFSI调整自身状态,以减少与水的接触从而引发相分离。这2个过程协同进行,最终形成了交联的多孔聚合物网络结构。利用这种方法制备的涂层拥有丰富的介孔和大孔,孔径分布在25~350 nm之间,平均孔径达(178 $\pm$ 37) nm,平均厚度为(20 $\pm$ 3) μm ,热稳定性良好。

1.2 化学气相沉积法(CVD)

CVD法制备聚合物涂层是在一定的温度、压力等条件下利用气态的聚合物单体与引发剂在基

板上沉积并发生聚合反应实现的。通过对特定条件的控制或添加致孔剂^[49],这些反应和沉积过程能够在聚合物涂层中形成多孔结构(如图4所示)。

在利用CVD法制备多孔聚合物涂层的研究领域中,Gupta课题组^[51~55]开展了一系列具有开创性的工作,制备了具有数百纳米至数十微米孔结构的聚合物涂层。2013年,Gupta等^[51]提出一种改进的CVD法来制备多孔聚合物涂层。他们通过提高单体分压使其高于饱和压力,同时降低基底温度至单体冰点以下,使单体有间隔地沉积与聚合反应同步发生,从而形成大孔,聚合完成后未反应的固态单体经升华后形成小孔,由此构筑出具有多级孔径的多孔结构。2016年,他们进一步研究了通过气相前驱体在复杂基底上形成多孔聚甲基丙烯酸(PMAA)涂层^[52]。2020年,他们通过聚合甲基丙烯酸(MAA)、甲基丙烯酸缩水甘油酯(GMA)和乙二醇二丙烯酸酯(EGDA),并引入聚甲基丙烯酸缩水甘油酯(PGMA)底层,制备具有优异黏附性和耐刮擦性的多孔聚合物涂层^[53]。2021年,他们同样利用CVD法成功制备出具有pH响应性的聚合物海绵涂层和独立薄膜,拓展了多孔聚合物涂层在药物控释、环境修复等领域的应用^[55]。

随着研究的深入,新的制备方法不断涌现。Wu等^[56]提出了一种基于CVD法和冰模板法的多孔聚合物涂层制备工艺,研究人员将水通过多种方式处理后冷冻制成冰模板,以此为基础进行多孔涂层的制备。在后续的气相沉积过程中,冰模板升华形成出特殊的气固界面环境,使得聚(对氯二甲苯基)单体在冰模板表面发生扩散限制聚合,从而制成具有多孔结构的涂层,该涂层的孔径受冰模板形态的影响,处于13~50 μm 范围。

1.3 致孔剂法

与相分离法类似,致孔剂法同样基于相分离的基本原理,但在致孔剂的选择及后处理与相分离法有显著的差异。这里的致孔剂不再局限于液态形式^[57],更多地涉及到固体聚合物如聚乙烯吡咯烷酮(PVP)与PLA复合涂层中的PVP^[58],抑或是盐模板法^[59,60]中的盐等其他可被选择性刻蚀的固态物质^[61],所制的孔结构取决于致孔剂的尺寸及形状。

Tran等^[9]结合NIPS法和致孔剂法制备了以空隙为中心的层状多孔聚合物涂层。研究人员利用

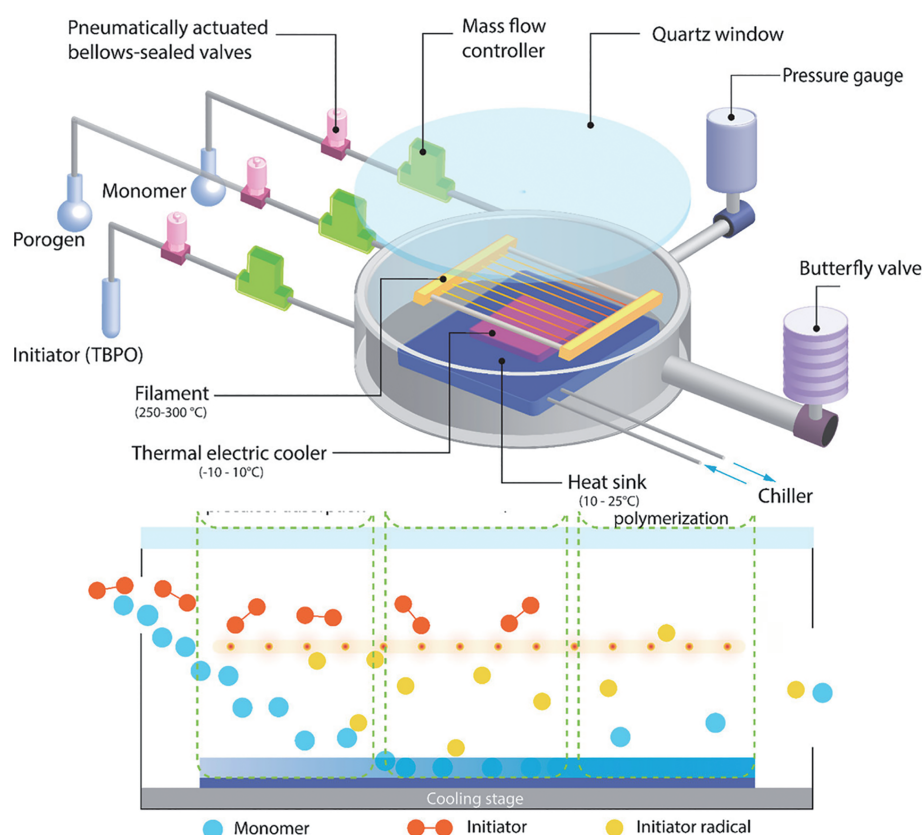


图4 CVD法制备多孔涂层的示意图^[50] (开放获取, 2022 The Authors 版权许可)

Figure 4 Schematic diagram of the preparation of a porous coating *via* the CVD method (Reprinted with permission from Ref. [50]; Copyright (2022) The Authors)

NIPS制备了PVDF多孔涂层后, 在上面旋涂PS溶液, 随后二次制备多孔PVDF涂层, 最后利用氯仿蚀刻去除PS, 由此构建出以大孔为中心的多孔结构。Huang等^[7]将作为牺牲材料的金属-有机框架(MOF)纳米晶体嵌入PVDF基质制备PVDF/ZIF8复合薄膜, 再通过酸蚀刻去除ZIF8, 从而留下均匀分布、孔径可控的纳米孔(200~700 nm), 制得用于PDRC的多孔PVDF涂层。

Zhang等^[60]以乙烯基封端聚二甲基硅氧烷(V-PDMS)为基体, 按1:4质量比混合致孔剂NaCl颗粒, 固化后用80 °C去离子水溶解, 去除NaCl, 制得孔径集中于100~400 μm的多孔PV-PDMS涂层。

1.4 自组装法

自组装法制备多孔聚合物涂层是一种利用分子或纳米尺度组分自发组织形成多孔结构的有效策略, 大多依托于嵌段聚合物或外加的非互溶物质。

Álvarez-Fernández等^[62]将含有不同甲酸含量的聚(苯乙烯-*b*-(4-乙基基吡啶))(PS-*b*-P4VP)的混合液直接旋涂到基材上, 使其在甲酸的作用下

自组装成不同的微观结构, 制成多孔聚合物涂层, 孔尺寸为70~130 nm。

采用呼吸图(BF)法^[63]制备多孔聚合物涂层同样利用了自组装的原理, 但与上述方法有明显差别。BF法的原理是: 在潮湿环境下, 挥发性溶剂在冷基底上蒸发时会促使水汽凝结形成水滴, 这些水滴会自发且规整地排列在聚合物溶液表面, 随着溶剂不断蒸发, 残余的水滴继续占位, 去除水后便形成多孔聚合物涂层。利用BF法, Zhang等^[64]在涂覆有还原氧化石墨烯的棉织物(rGC)上制备了多孔聚合物涂层。Murchio等^[65]通过超声雾化器产生含有纳米粒子水滴雾, 并通过BF法制备出具有独特结构的多孔聚合物涂层。Wang等^[66]以乳液水滴与呼吸图凝结水滴为双重模板, 制备出表面呈微米级蜂窝孔的聚合物-MXene多孔涂层; 进一步通过MXene原位还原Ag⁺生成Ag-PMC, 涂层仍保持多孔特征, 用于电磁屏蔽。

1.5 静电纺丝法

静电纺丝法的原理是在高压电场作用下使聚

合物溶液或熔体带上电荷,当电场力克服溶液或熔体的表面张力时,带电的液滴会被拉伸形成细流,在喷射过程中溶剂挥发或冷却固化,最终在接收装置上形成纳米级或微米级的纤维。如图5所示,Agarwal等^[10]采用静电纺丝技术制备了具有3D多孔结构的聚(ϵ -己内酯)PCL纳米纤维网用于SLIPS,得到的SLIPS展现出优异的抗污性能。

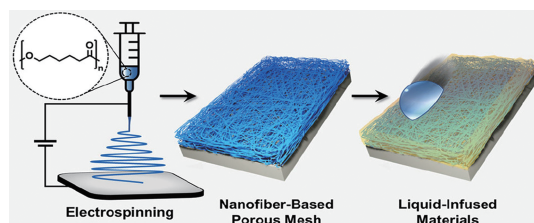


图5 静电纺丝法制备多孔涂层的示意图^[10] (2022 American Chemical Society 版权许可)

Figure 5 Schematic diagram of the preparation of a porous coating via the electrospinning technique (Reprinted with permission from Ref. [10]; Copyright (2022) American Chemical Society)

Zhao等^[67]以乙醇为绿色溶剂溶解可溶性聚酰胺(EPA)与水性聚合物异氰酸酯(API),采用静电纺丝法制备了EPA/API纳米纤维多孔涂层,该涂层原始平均孔径 $3.90\text{ }\mu\text{m}$ 、孔隙率83.1%。

Chen等^[68]在静电纺丝技术上又采用了旋涂的方法制备了聚羟基烷酸酯/聚乙烯醇(PHA/PVA)多孔复合涂层,赋予其较好的机械稳定性与合适的降解速度。Cheng等^[69]提出了一种结合VIPS法和静电纺丝技术的制备方法,即将PVDF-HFP的DMF溶液于高湿度环境中进行静电纺丝,在纺丝过程中水蒸气会侵入聚合物射流中从而诱发相分离,最终制备出具有特殊多孔结构的聚合物涂层。

1.6 机械加工法

Aoki等^[70]利用卷对卷涂布机将PLA溶液涂覆在PP基底上形成厚度可控的纳米片涂层,之后采用辊式纳米压印技术,以带有圆锥结构环形阵列的镍板为模具在纳米片上制备出孔径约 $1.2\text{ }\mu\text{m}$ 的多孔结构从而制成多孔聚合物涂层。Liu等^[71]利用激光在旋涂制得的聚酰亚胺(PI)涂层上钻孔,制备出孔径 $10\text{ }\mu\text{m}$ 、孔间距 $2\text{ mm}\times 2\text{ mm}$ 的多孔结构,从而制成多孔聚合物涂层。

1.7 非常规构筑方法

除了前文所述已成体系的能够直接在基材上

形成多孔涂层的方法外,多孔聚合物涂层的制备还可以通过一些有趣简单的技术实现。

Zhu等^[72]利用3D打印技术,以PDMS为原料,按照预设路径层层打印形成具有4层多孔结构特征的多孔聚合物涂层,PDMS间距为 $0.4\sim 1.2\text{ mm}$ 。Li等^[73]采用静电喷涂技术将PVA和单宁酸(TA)混合干粉喷涂于基底,再喷涂戊二醛(GA)水溶液,使粉末快速交联固定堆叠间隙,从而制备多孔聚合物涂层,孔尺寸约数十微米,用于高效蒸发冷却。

2 复合法制备多孔聚合物涂层

复合法通过分步实施多孔结构的构筑与涂层材料的复合制备多孔涂层,其中多孔结构的构筑方法可分为合成法和加工法,而复合方案则种类繁多,例如,与浆料混合后直接涂敷^[74,75]、原位合成^[1,76]、电化学沉积^[77]或制备成溶液或分散液进行滴涂^[78]、旋涂^[79]、喷涂^[80-82]、刷涂^[82]、浸涂^[83]、液相喷雾沉积^[81]、浇筑^[84]等。本文按多孔结构的构筑方法分类,对复合法制备技术进行总结评述。

2.1 合成法制备多孔涂层

通过合成的手段构筑多孔结构称为合成法。合成法制备多孔涂层的流程为:首先合成多孔有机聚合物(POPs),再结合特定的复合方案制备多孔涂层。根据POPs特性,分为经典POPs和非常见POPs。

2.1.1 经典POPs

经典POPs指通过传统强键合策略(共价键、配位键)构建,具有永久孔隙和高比表面积的代表性有机多孔材料。

Xie等^[85]以4,4',4''-三(咪唑-9-基)-三苯胺(TCTA)为单体,通过电聚合(EP)在ITO基底上合成共轭微孔聚合物(CMPs)多孔涂层(平均孔径 1.51 nm , BET比表面积达 $322.23\text{ m}^2/\text{g}$),后续通过原位电沉积表面修饰ZnO,用于低浓度乙酸蒸气的长期监测。

Guo等^[12]首先通过Schiff碱反应合成了含锯齿形跳跃位点及锌亲和酸酐基团的酸酐基COF(PI-DP-COF和PI-DT-COF),然后利用刮刀涂布法将其涂覆在铝箔表面制得多孔涂层,所得涂层孔隙率高,化学稳定性良好,可用于水系锌离子电池的阳极保护。

Wu等^[3]以1,3,5-三苯基苯为单体、1,4-二甲氧基苯为交联剂,在路易斯酸催化剂(无水氯化

铁)作用下,于1,2-二氯乙烷溶剂中通过傅克烷基化反应在毛细管表面原位合成了超交联聚合物(HCP-TPB),得到了比表面积高达1028 m²/g、特征孔径为0.8 nm的多孔涂层,该涂层用于分离挥发性非极性化合物(如C3~C6 烃类)非常有效。

Yan等^[4]首先通过Suzuki偶联反应,合成了咪唑基多孔芳香框架(LNU-41),其具有刚性骨架与微/介孔结构,随后将其通过浸涂法均匀沉积在聚酯织物表面制得PAF涂层织物,所得涂层含1.4 nm微孔与3.8 nm介孔,整体可实现高效油/水分离(效率超96%),并在高温、强酸碱等极端条件下保持超疏水性。

Yang等^[86]将固有微孔聚合物(PIM-1)溶于氯仿,通过浸涂法在商用PP隔膜表面形成涂层,PIM-1含<2 nm固有微孔,制得用于锂金属电池的多孔修饰隔膜,可引导锂离子均匀传输,抑制锂枝晶。

Wu等^[87]首先通过铜催化的氧化均偶联反应,合成了偶氮连接的共价三嗪框架(Azo-CTF),含1.27 nm为主的微孔及少量2~3 nm介孔,随后将其与导电碳黑、PVDF按65:25:10比例混合,涂覆于铝箔制得电池阴极,所得电极展现出205.6 mAh/g的可逆容量、5000次循环后89.1%的容量保持率。

Liu等^[88]首先通过1,4-苯二硼酸的缩聚反应,合成了可溶液加工的、基于B₄O₅²⁻簇的单晶多孔有机框架(PHOF-1),主孔径约0.63 nm,并将其溶于甲醇后涂覆到PP无纺布上,在溶剂挥发时HOF在表面结晶再生,从而制备了多孔聚合物涂层,其在氨气捕获方面展现出优异性能。

2.1.2 非常见 POPs

Wang等^[89]认为经典POPs的合成通常需要高温、惰性气氛、大量有机溶剂或贵金属催化剂等苛刻条件,不符合绿色化学理念,因此开发了一种通过绿色温和的偶氮反应制备偶氮连接的用于SPEM涂层的多孔有机聚合物的方法,所制备的聚合物的平均孔径为12.3 nm,展现出了对苯并三唑类紫外线吸收剂(BZTs)高效的萃取性能。

Kumari等^[79]首先通过三唑啉二酮-吡啶点击反应制得了超支化聚合物纳米粒子,最后在预处理后的硅片上借助自旋涂层法,利用三唑啉二酮-吡啶反应的特性使不同物质层间共价连接,实现了多孔聚合物涂层的制备。该涂层具备可调

节的孔结构(2.77~7.45 nm),且能通过改变纳米粒子结构及表面功能化处理有效调控涂层性能。

2.2 加工法制备多孔涂层

通过加工的手段构筑多孔结构称为加工法。加工法制备多孔涂层的流程为:首先通过热解刻蚀^[90~92]或发泡^[93]等手段构筑多孔结构,再结合特定的复合方案制备多孔涂层。

Yu等^[76]发表在*Small*中的文章中提到了一种简单的制备方法——刻蚀法,即先将Si颗粒加入含有反应单体的发烟硫酸中并通过升温引发联苯-聚噁二唑(bPOD)在Si颗粒表面原位聚合,随后把复合材料浸泡在1,4-二氧六环中去除硫酸,从而构筑孔隙,最终在Si颗粒表面构建出具有3D分级多孔结构的bPOD涂层,包含微孔及介孔。利用其制备的电极在缓冲硅充放电体积变化、增强离子传输能力等方面表现卓越。

Lv等^[93]采用了加工法中常见的发泡法构筑多孔结构,即先通过高温下混合使PS在PMMA中分散成微球后利用气体扩散限制超临界二氧化碳法,使二氧化碳在PS微球表面成核发泡,经压力骤降以及去除PMMA相后得到了孔径处于200 nm~10 μm的多孔PS微球。然后通过喷涂法制备涂层,其展现出超疏水性和优异的防污性能。

不同于常见的先构筑多孔结构后复合制备涂层的方法,Shi等^[94]在发表于*The Innovation*关于制备超薄聚合物覆盖膜(UPCFs)的工作中提出了一种先复合制备涂层后构筑多孔结构的致孔方法:利用乙醇处理聚苯乙烯/聚(2-乙烯基吡啶)嵌段共聚物(PS-*b*-P2VP)涂层。由于乙醇对P2VP是良溶剂,对PS是不良溶剂,P2VP区域会优先溶胀膨胀进而带动PS基质变形。当乙醇挥发后P2VP链段收缩,但PS基质仍会维持住P2VP膨胀时占据的空间,最终形成孔径在20~60 nm的纳米孔。

所述制备技术信息汇总在表1中。

3 结论与展望

多孔聚合物涂层因其轻量化、高比表面积及功能可调等核心优势,在辐射制冷、能源存储、分离过滤等工业领域展现出广阔应用前景。当前制备技术体系高度多元化,涵盖相分离法、化学气相沉积法、自组装法、静电纺丝法等多种成熟路径,为不同应用场景提供了丰富的选择空间。然而,

表1 多孔聚合物涂层制备技术关键信息汇总表

Table 1 Summary table of key information on preparation technologies for porous polymer coatings

制备类别	具体方法	关键控制参数	孔结构参数 (典型值)	优势	劣势	应用领域 (代表应用)
原位法	TIPS	温度(如冷却温度、高温溶解温度)、聚合物与稀释剂比例	相分离法主要为几百纳米~几微米, 少有数十微米; VIPS法可做到数十纳米	技术成熟、工艺简单	依赖高沸点有机溶剂、不适合大规模生产	PDRC(孔径需与太阳辐射波长匹配, 如可见光至近红外的0.3~13.0 μm); SLIPS(孔径需与润滑剂浸润性匹配, 孔结构需均匀连续); SPEM(孔径需与目标物分子尺寸匹配, 孔壁具有功能基团)
	EIPS	各组分质量比、温度(如搅拌温度、分散温度)		工艺简单、设备需求低、可引入第四组分	依赖挥发性有机溶剂、对环境湿度敏感	
	VIPS	环境温度、相对湿度气氛		制孔较小、基材形状要求低	极度依赖环境湿度	
	LIPS	溶剂种类、浸没时间		相分离过程快速, 涂层制备效率较高。各向异性孔	依赖强极性有机溶剂、易因表面张力导致孔隙变形	
	PIPS	聚合方法、致孔剂种类及比例		聚合与相分离同步进行、有多种引发方式	依赖引发剂、可能因聚合导致局部升温	
	化学诱导相分离法	溶剂种类、处理时间	几百纳米~几十微米	对聚电解质体系适应性好	废液需处理后排放、干燥后易出现残留	pH响应涂层; 耐刮擦涂层
	CVD法	单体分压、基底温度(如低于单体冰点)、沉积时间		对基材兼容性好、孔隙层次丰富	设备要求高、不适合连续大规模生产	
	致孔剂法	致孔剂种类及添加量、蚀刻剂种类及蚀刻时间		致孔剂选择多样、可与其他多种方法结合	移除致孔剂可能涉及有机溶剂、易有残留	
	自组装法	嵌段聚合物组成、环境湿度、溶剂挥发速度	属于分子层级调控 几十纳米~几微米	孔型规整度高、可制备小孔径孔	对溶剂体系有要求、易受环境影响	电压力传感器 (需比表面积高、不易变形); 电磁屏蔽(亚波长)
	静电纺丝法	高压电场强度、溶液浓度和黏度	主要以孔隙率为表征手段, 最高可高于90%	对基材兼容性好、纤维直径可调控	设备依赖高、受溶液黏度等多参数影响	PDRC; SLIPS
复合法	机械加工法	涂布速度和压力、模具结构参数	微米级及以上级孔 受限于机械精度	可精确控制涂层孔径、适合连续生产	依赖高精度模具、对基材平整度要求高	电池集流体
	3D打印技术	打印路径和层数、原料黏度和打印温度	一般为百微米级孔 受限于打印精度	加工准度高、无需接触基材	设备成本高、加工速度慢、孔径大	3D打印材料
	合成法(成孔)	POPs合成条件(温度、时间、催化剂)	一般为微孔(<2 nm)、介孔(2~50 nm)	可制备具有特定结构与性能的POPs, 功能性强	部分POPs合成条件苛刻、易团聚、可能需有机溶剂	电池电极、电容器(小孔, 抑制锂枝晶)
	加工法(成孔)	刻蚀剂、发泡剂、温度、压力、时间等	几百纳米~几百微米 取决于加工方法	可针对不同基材调整工艺、部分工艺环境友好	刻蚀法需使用腐蚀性试剂、部分方法设备依赖高	多种功能涂层
	复合方法(涂层)	涂覆方式、分散方式	—	复合方式灵活选择、部分方法操作简单, 设备要求低	部分方法对基底要求高、可能与基材结合不紧密	—

该技术体系在实际推广中仍面临三重关键瓶颈。

(1) 有机溶剂依赖性。正如前文所述, 无论是相分离法、致孔剂法、自组装法还是静电纺丝法均难以脱离有机溶剂(如DMF、氯仿等)实现致孔, 有机溶剂的大量使用不仅增加了工艺的复杂性,

如溶剂的回收、后处理等, 还会破坏环境、影响操作人员的身体健康。此外, 化学气相沉积法虽然未用到有机溶剂, 但以气态存在的单体分子、催化剂等仍具有潜在风险。

(2) 设备依赖性。化学气相沉积法、静电纺丝

法、机械加工法往往需要利用特殊设备致孔,在大规模制备多孔涂层时会存在设备昂贵、工艺控制难度大的缺点,限制了应用推广。

(3) 成本高。一方面,部分方法会涉及到昂贵的原料,如特种塑料、昂贵溶剂等,原料成本高;另一方面,制备过程耗时长、工艺复杂,时间成本高。

原位法受限于固有反应机理,对溶剂与设备的依赖不可规避。相较而言,复合法通过将多孔结构构筑与涂层材料复合分步实施的策略展现出独特的优势,虽然目前部分研究仍需要有机溶剂、昂贵的催化体系(如 POPs 的合成及复合等)以及特殊的加工设备(如超临界二氧化碳发泡制备多孔球),但这种制备工艺可分步的特性允许对 2 个阶段分别进行优化,例如:采用“偶氮反应绿色合成 POPs+水基分散液喷涂”组合,极大降低对有机溶剂、机器的依赖;采用“绿色发泡技术+原位聚合”组合降低设备、催化剂等成本。这种模块化特性使得该方法成为最有潜力实现所提设想,通过无需有机溶剂、工艺简单、原料易得且孔型可设计的路线制备出多孔聚合物涂层。

参考文献

- 1 Zhang, N.; Lei, X. Y.; Huang, T.; Su, L. S.; Zhang, L.; Xie, Z. H.; Wu, X. P. Guanidyl-functionalized polyhedral oligomeric silsesquioxane porous hybrid polymer coating for specific solid phase microextraction of phthalate esters in foodstuff. *Chem. Eng. J.*, **2020**, 386, 124003.
- 2 Patinha, D. J. S.; Wang, H.; Yuan, J. Y.; Rocha, S. M.; Silvestre, A. J. D.; Marrucho, I. M. Thin porous poly(ionic liquid) coatings for enhanced headspace solid phase microextraction. *Polymers*, **2020**, 12(9), 1909.
- 3 Wu, Y.; Song, C. F.; Huang, G. W.; Wu, K. C.; Zhao, Y. H.; Ning, A. L.; Du, W.; Jia, J. *In situ* synthesis of hypercrosslinked polymer as stationary phase for capillary gas chromatography. *Separations*, **2024**, 11(11), 329.
- 4 Yan, Z. J.; Qiao, Y. M.; Li, N.; Zheng, G. Y.; Cui, B.; Ruan, X. H.; Yang, Y. J.; Bu, N. S.; Yuan, Y.; Xia, L. X. Bio-inspired fabrication of porous aromatic framework-coated fabric for achieving durable superhydrophobic applications. *Adv. Mater. Interfaces*, **2022**, 9(18), 2101994.
- 5 Park, C.; Park, C.; Nie, X.; Lee, J.; Kim, Y. S.; Yoo, Y. Fully organic and flexible biodegradable emitter for global energy-free cooling applications. *ACS Sustainable Chem. Eng.*, **2022**, 10(21), 7091–7099.
- 6 Gao, Y. F.; Song, X. H.; Zhang, P. Comprehensive evaluation and analysis of a porous polymer coating for highly efficient passive radiative cooling. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **2023**, 250, 112081.
- 7 Huang, L.; Hu, Y. X.; Yao, X. P.; Chesman, A. S. R.; Wang, H. T.; Sagoe-Crentsil, K.; Duan, W. H. Designing nanoporous polymer films for high-performance passive daytime radiative cooling. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2024**, 16(40), 54401–54411.
- 8 Lu, J. X.; Wu, S. L.; Liang, Z. H.; Yang, H. C.; Li, W. H. Brushable lubricant-infused porous coating with enhanced stability by one-step phase separation. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2021**, 13(19), 23134–23141.
- 9 Tran, G. H.; Nguyen, Q. B.; Bui, N. N. D.; Nguyen, V. H.; Dinh, D. A.; Van Le, T.; Hung, N. D.; La, T. T. H.; Bui, V. T. Flexible, transparent, and durable slippery liquid-infused porous surface achieved by void-centered PVDF-co-HFP membrane for self-cleaning antifog coating. *J. Appl. Polym. Sci.*, **2024**, 141(40), e56024.
- 10 Agarwal, H.; Quinn, L. J.; Walter, S. C.; Polaske, T. J.; Chang, D. H.; Palecek, S. P.; Blackwell, H. E.; Lynn, D. M. Slippery antifouling polymer coatings fabricated entirely from biodegradable and biocompatible components. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2022**, 14(15), 17940–17949.
- 11 Zhuang, R.; Xu, X. S.; Qu, C. Z.; Xu, S. Q.; Yu, T.; Wang, H. Q.; Xu, F. Recent progress of porous polymers for lithium metal anodes protection. *Acta Chim. Sinica*, **2021**, 79(4), 378.
- 12 Guo, C.; Huang, X.; Huang, J. L.; Tian, X.; Chen, Y. T.; Feng, W. H.; Zhou, J.; Li, Q.; Chen, Y. F.; Li, S. L.; Lan, Y. Q. Zigzag hopping site embedded covalent organic frameworks coating for Zn anode. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2024**, 63(23), e202403918.
- 13 Angulakshmi, N.; Sundar, S.; Karthik, N.; Kathiresan, M.; Santhosh Kumar, R.; Yoo, D. J.; Stephan, A. M. Enhanced cycling performance of Li–S cells by mitigation of lithium polysulfides encompassing palladated porous aromatic polymer-coated membranes. *ACS Appl. Energy Mater.*, **2024**, 7(1), 250–259.
- 14 Zhao, J. Y.; Zhang, M. H.; Guo, H. M.; Wang, X. L.; Liu, D. T. Construction of porous phenolphthalein-based polymer coating to enable highly stable zinc metal anodes. *Rare Met.*, **2025**, 44(9), 6115–6124.
- 15 王淑雅. 非溶剂诱导相分离法构筑光控制性聚合物有序多孔薄膜. 哈尔滨工程大学硕士学位论文, **2022**.
- 16 Castro, A. J. Methods for making microporous products. US patent, US19780963628. **1981-01-27**.

- 17 Liang, Z. H.; Wu, S. L.; Liu, C.; Yang, H. C.; Darling, S. B.; Xu, Z. K. When SLIPS meets TIPS: an endogenous lubricant-infused surface by taking the diluent as the lubricant. *Chem. Eng. J.*, **2021**, 425, 130600.
- 18 彭琬馨, 张道鑫, 杨锋, 曹亚, 向明, 吴桐. 基于非溶剂诱导相分离原理制备聚合物微孔膜的研究进展. *高分子通报*, **2025**, 38(4), 525–534.
- 19 孟嘉奇. 蒸气诱导相分离法制备聚合物多孔涂层膜和分离膜及其性能研究. 厦门大学硕士学位论文, **2017**.
- 20 Goralczyk, A.; Savicheva, S.; Montazeri, R.; Fine, S.; Mayoussi, F.; Zhu, P.; Steffen, K.; Kotz-Helmer, F.; Helmer, D.; Rapp, B. E. Spray-coating of superhydrophobic coatings for advanced applications. *Adv. Eng. Mater.*, **2023**, 25(8), 2201314.
- 21 Aki, S.; Ikeda, Y.; Imamura, K.; Honda, R.; Miura, Y.; Hoshino, Y. Design rationale for CO₂ separation membranes with micropatterned surface structures. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2024**, 16(6), 7709–7720.
- 22 Hu, J. Q.; Huang, W. P.; Wang, J.; Ren, K. F.; Ji, J. UV-triggered polymerization of polyelectrolyte composite coating with pore formation and lubricant infusion. *Chinese J. Polym. Sci.*, **2023**, 41(3), 365–372.
- 23 Hou, Y. Z.; Jia, H.; Pan, Y. M.; Liu, C. T.; Shen, C. Y.; Liu, X. H. Porous poly(l-lactide)/poly(d-lactide) blend film with enhanced flexibility and heat resistance via constructing a regularly oriented pore structure. *Macromolecules*, **2023**, 56(18), 7606–7616.
- 24 Wang, D. D.; Liu, H. X.; Liu, F.; Ma, G. R.; Yang, J.; Gu, X. D.; Zhou, M.; Chen, Z. Phase-separation-induced porous lithiophilic polymer coating for high-efficiency lithium metal batteries. *Nano Lett.*, **2021**, 21(11), 4757–4764.
- 25 Bian, H. F.; Wang, C. H.; Wang, Y. K.; Ren, Y. L.; Ge, Y.; Wu, H.; Wang, B.; Chen, D. Y.; Yang, B. B.; Bin, D.; Li, Y. S.; Gu, J.; Ma, Y. J.; Tang, S. C.; Meng, X. K.; Lu, H. B. Phase inversion-induced porous polymer coating for high rate and stable zinc anode. *Adv. Funct. Mater.*, **2024**, 34(33), 2401760.
- 26 Bian, H. F.; Wang, C. H.; Jia, S. S.; Zhou, Q.; Li, F. Q.; Hu, Z. L.; Ma, Y. J.; Li, Y. S.; Tang, S. C.; Bin, D.; Lu, H. B.; Meng, X. K. 2D active filler modified porous polymer network for stabilizing Zn anode under harsh conditions. *Small*, **2025**, 21(43), e09171.
- 27 Huang, T. Y.; Wang, T. Y.; Lin, D. S.; Huang, C. W. Eco-friendly radiative cooling coatings using bio-waste-derived fillers and porous PLA matrix. *J. Environ. Chem. Eng.*, **2025**, 13(5), 117985.
- 28 Zou, W. Z.; Luo, H.; Yang, M.; Xu, J.; Zhao, N. Biomimetic robust all-polymer porous coatings for passive daytime radiative cooling. *Macromol. Rapid Commun.*, **2023**, 44(4), 2200695.
- 29 Wang, Y. G.; Xiong, X. P. Fabrication of a porous polymer electrolyte from poly(vinylidene fluoride-hexafluoropropylene) via one-step reactive vapor-induced phase separation for lithium-ion battery. *J. Mater. Sci.*, **2023**, 58(11), 4865–4881.
- 30 Zhu, J. L.; An, Z. Q.; Zhang, A. X.; Du, Y. K.; Zhou, X.; Geng, Y. Z.; Chen, G. F. Anisotropic porous designed polymer coatings for high-performance passive all-day radiative cooling. *iScience*, **2022**, 25(4), 104126.
- 31 Wu, S. P.; Li, G. Y.; Liu, H. Z.; Duan, H. N. Porous polymer membrane with uniform lithium-ion transport via phase separation for stable lithium metal batteries. *J. Power Sources*, **2022**, 547, 232018.
- 32 Williams, A. H.; Roh, S.; Kotb, Y.; Velev, O. D. Superhydrophobic and anti-icing coatings made of hierarchically nanofibrillated polymer colloids. *Macromol. Rapid Commun.*, **2022**, 43(23), 2200513.
- 33 Kesting, R. E. Concerning the microstructure of dry-RO membranes. *J. Appl. Polym. Sci.*, **1973**, 17(6), 1771–1785.
- 34 Cheng, Q.; Lin, L. G.; Deng, X. S.; Zheng, T. T.; Wang, Q.; Gao, Y. X.; Zhai, X. F.; Yang, J.; Ma, W. S.; Li, X. Y.; Zhang, Y. Z. Large-scale and low-cost preparation of ordered honeycomb-patterned film by solvent evaporation-induced phase separation method. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2021**, 60(2), 898–907.
- 35 Gao, Y. F.; Song, X. H.; Farooq, A. S.; Zhang, P. Cooling performance of porous polymer radiative coating under different environmental conditions throughout all-year. *Sol. Energy*, **2021**, 228, 474–485.
- 36 Gao, Y. F.; Song, X. H.; Wei, D. H.; Zhang, P. Performance evaluation of a porous polymer-nickel foam compound cooler combining radiative and evaporative cooling. *Sol. Energy*, **2023**, 264, 111983.
- 37 Gao, J.; Qi, L. Y.; Chen, L.; Guo, W. Y.; Lin, B. C.; Feng, Z. F.; Li, S. H.; Hu, Y.; Chu, F. K.; Xing, W. Y. Phosphorus flame retardant for enhancing spectral selectivity and fire safety of radiative cooling coatings. *Chem. Eng. J.*, **2025**, 520, 165952.
- 38 Hong, D.; Lee, Y. J.; Jeon, O. S.; Lee, I. S.; Lee, S. H.; Won, J. Y.; Jeon, Y. P.; La, Y. J.; Kim, S.; Park, G. S.; Yoo, Y. J.; Park, S. Y. Humidity-tolerant porous polymer coating for passive daytime radiative cooling. *Nat. Commun.*, **2024**, 15(1), 4457.
- 39 Wu, Y. J.; Liu, B.; Zhang, R. Y.; Yu, T.; Pu, M. B.; Li, X.; Ma, X. L.; Guo, Y. C.; Luo, X. G. Temperature-adaptive porous polymer radiative cooling coatings for all-season thermal management and annual energy-saving. *Energy Build.*, **2023**, 296, 113423.
- 40 Zsigmondy, R.; Bachmann, W. Über neue filter. *Z. Für Anorg. Und Allg. Chem.*, **1918**, 103(1), 119–128.

- 41 Ramezani, A.; Seyfi, J.; Razavi Aghjeh, M. K.; Mohammadloo, H. E.; Mousavi, S. R.; Ali Khonakdar, H. Poly(vinylidene fluoride)/molybdenum disulfide nanocomposite coatings: studying the surface properties and corrosion protection. *Polym. Compos.*, **2022**, 43(12), 8974–8985.
- 42 Zhang, Y. T.; Sun, J. H.; Wang, Y. F.; Wu, Y. C.; Huang, C.; Zhang, X.; Zhang, C.; Liu, T. X. Radiative cooling hierarchically porous fluoropolymer film by ambient humidity-induced phase separation. *Macromolecules*, **2025**, 58(8), 4309–4319.
- 43 Loeb, S.; Sourirajan, S. Sea water demineralization by means of an osmotic membrane. *Saline Water Conversion—II*. Washington, D. C.: American Chemical Society, **1963**. 117–132.
- 44 Yang, H.; Zhang, Y. Q.; Xie, W. J.; Chang, G. T.; Li, R. X. Tourmaline-enhanced P(VdF-HFP) composite textile coatings for high-performance passive daytime radiative cooling. *Prog. Org. Coat.*, **2025**, 200, 109091.
- 45 Xie, M.; Zhang, S.; Song, Z. G.; Xiao, G. Y.; Lu, Y. P. Alternative to surface sulfonation: biofunctionalizing PEEK surfaces via 3D porous coatings using the nonsolvent-induced phase separation approach. *Chem. Eng. J.*, **2025**, 516, 164025.
- 46 Wittmar, A. S. M.; Koch, D.; Prymak, O.; Ulbricht, M. Factors affecting the nonsolvent-induced phase separation of cellulose from ionic liquid-based solutions. *ACS Omega*, **2020**, 5(42), 27314–27322.
- 47 Luo, H.; Yang, M.; Guo, J.; Zou, W. Z.; Xu, J.; Zhao, N. Hierarchical porous polymer coatings based on UV-curing for highly efficient passive all-day radiative cooling. *ACS Appl. Polym. Mater.*, **2022**, 4(8), 5746–5755.
- 48 Zhu, M. X.; Xu, X. K.; Liu, R.; Ren, J. R.; Xia, B.; Xing, Z. H. Nanoporous composite coatings by photopolymerization-induced phase separation for enhance flashover performance. *J. Phys. D Appl. Phys.*, **2025**, 58(33), 335206.
- 49 Tao, R.; Anthamatten, M. Quenching phase separation by vapor deposition polymerization. *Macromol. Mater. Eng.*, **2016**, 301(1), 99–109.
- 50 Huo, N.; Ye, S.; Ouderkirk, A. J.; Tenhaeff, W. E. Porous polymer films with tunable pore size and morphology by vapor deposition. *ACS Appl. Polym. Mater.*, **2022**, 4(10), 7300–7310.
- 51 Seidel, S.; Kwong, P.; Gupta, M. Simultaneous polymerization and solid monomer deposition for the fabrication of polymer membranes with dual-scale porosity. *Macromolecules*, **2013**, 46(8), 2976–2983.
- 52 Seidel, S.; Dianat, G.; Gupta, M. Formation of porous polymer coatings on complex substrates using vapor phase precursors. *Macromol. Mater. Eng.*, **2016**, 301(4), 371–376.
- 53 Dianat, G.; Gao, K.; Prevoir, S.; Gupta, M. Scratch-resistant porous polymer coatings with enhanced adhesion to planar and curved substrates. *ACS Appl. Polym. Mater.*, **2020**, 2(8), 3339–3345.
- 54 Dianat, G.; Movsesian, N.; Gupta, M. Vapor deposition of functional porous polymer membranes. *ACS Appl. Polym. Mater.*, **2020**, 2(2), 98–104.
- 55 Bacheller, S.; Dianat, G.; Gupta, M. Synthesis of pH-responsive polymer sponge coatings and freestanding films via vapor-phase deposition. *ACS Appl. Polym. Mater.*, **2021**, 3(12), 6366–6374.
- 56 Wu, T. Y.; Lin, T. H.; Chen, H. Y. Controlling the asymmetry of densified and porous hybrid coatings based on vapor sublimation and deposition. *Mater. Today Adv.*, **2022**, 16, 100292.
- 57 Ghani, M.; Masoum, S.; Ghoreishi, S. M.; Cerdà, V.; Maya, F. Nanoparticle-templated hierarchically porous polymer/zeolitic imidazolate framework as a solid-phase microextraction coatings. *J. Chromatogr. A*, **2018**, 1567, 55–63.
- 58 Gao, Y.; Zhong, M. Y.; Yu, J. J.; Zhao, Z. M.; Yu, C. J.; Yu, Q. Y.; Yao, F. L.; Li, J. J.; Zhang, H. Large-scale fabrication of freestanding polymer ultrathin porous membranes for transparent transwell coculture systems. *ACS Nano*, **2024**, 18(11), 8168–8179.
- 59 Ji, Z. F.; Zhu, Z. W.; Ye, A.; Yang, J. R.; Cai, W. R.; Wen, G. J.; Yuan, S. Y.; Ma, C. Y.; Fu, X. W.; Yang, W.; Wang, Y. Selectively permeable mesoporous separator coating by anti-gravity 2D-microfluidic for lithium metal batteries. *Energy Storage Mater.*, **2025**, 75, 104005.
- 60 Zhang, Z. K.; Shen, C. J.; Huang, J.; Zhang, P. P.; Zhang, X. L.; Cui, X.; Hu, Z. F.; Lu, C. H.; Xie, L.; Gong, N. J. Shear modulus regulated porous functional PDMS coatings with superior anti-icing and lubricating properties. *Prog. Org. Coat.*, **2025**, 209, 109605.
- 61 Poddar, D.; Jain, P.; Rawat, S.; Mohanty, S. Influence of varying concentrations of chitosan coating on the pore wall of polycaprolactone based porous scaffolds for tissue engineering application. *Carbohydr. Polym.*, **2021**, 259, 117501.
- 62 Álvarez-Fernández, A.; Valdés-Bango, F.; Losada-Ambrinos, R.; Martín, J. I.; Vélez, M.; Alameda, J. M.; García Alonso, F. J. Polymer porous thin films obtained by direct spin coating. *Polym. Int.*, **2018**, 67(4), 393–398.
- 63 Pizarro, G. D. C.; Alavia, W.; Martin-Trasanco, R.; Marambio, O. G.; Sánchez, J.; Oyarzún, D. P. Preparation of photoactive ZnS-composite porous polymer films: fluorescent and morphological properties.

- Des. Monomers Polym.*, **2021**, 24(1), 320–329.
- 64 Zhang, S. C.; Xu, J. T.; Sun, Y. Construction of porous polymer films on rGO coated cotton fabric for self-powered pressure sensors in human motion monitoring. *Cellulose*, **2021**, 28(7), 4439–4453.
- 65 Murchio, S.; Ding, Y. F.; Speranza, G.; Sorarù, G. D.; Maniglio, D. Ultrasound-assisted hydroxyapatite-decorated breath-figure polymer-derived ceramic coatings for Ti₆Al₄V substrates. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2020**, 12(45), 50772–50783.
- 66 Wang, W. J.; Xing, S. Y.; Lin, P.; Du, L.; Chen, Q.; Sun, W. Micro-porous Ag/MXene/polymer thin coatings constructed by water droplet templating for highly efficient electromagnetic interference shielding. *Mater. Today Chem.*, **2025**, 47, 102783.
- 67 Zhao, J.; Hou, A. H.; Zhao, Z. H.; Feng, Q.; Wu, X. H.; Jiang, Q. J.; Xie, J.; Huang, G.; Yan, J. H.; Wang, X. F. Facile fabrication of environmentally friendly and mechanically robust transparent, waterproof, and breathable fibrous membranes. *Chem. Eng. J.*, **2025**, 505, 159222.
- 68 Chen, S. N.; Gao, J. W.; Yan, E. Y.; Wang, Y.; Li, Y. X.; Lu, H.; Fan, L. L.; Wang, D. Y.; An, Q. L. A novel porous composite membrane of PHA/PVA via coupling of electrospinning and spin coating for antibacterial applications. *Mater. Lett.*, **2021**, 301, 130279.
- 69 Cheng, N. B.; Miao, D. Y.; Wang, C.; Lin, Y. Y.; Babar, A. A.; Wang, X. F.; Wang, Z. H.; Yu, J. Y.; Ding, B. Nanosphere-structured hierarchically porous PVDF-HFP fabric for passive daytime radiative cooling via one-step water vapor-induced phase separation. *Chem. Eng. J.*, **2023**, 460, 141581.
- 70 Aoki, T.; Suzuki, T.; Sunami, Y.; Zhang, H.; Okamura, Y. Peelable porous nanosheet fabricated by roll-to-roll coating and nanoimprinting technique. *MRS Commun.*, **2023**, 13(6), 1275–1280.
- 71 Liu, C. S.; Hu, J. Q.; Mao, T. T.; Liao, S. Y.; Feng, R. M.; Liu, Y. D.; Min, Y. G. Copper-coated porous polyimide as ultralight and safe current collectors for advanced LIBs. *Chin. J. Polym. Sci.*, **2024**, 42(4), 521–531.
- 72 Zhu, X. W.; Li, Y.; Shi, Y. L.; Hou, L. J.; Wang, G. X.; He, Z. K.; Lan, X. R. Structure-mechanical property relationships of 3D-printed porous polydimethylsiloxane films. *Nanotechnol. Rev.*, **2023**, 12(1), 20230188.
- 73 Li, Y.; Ni, C. J.; Cao, R. J.; Jiang, Y. B.; Xia, L. L.; Ren, H.; Chen, Y.; Xie, T.; Zhao, Q. Sprayable porous hydrogel coating for efficient and sustainable evaporative cooling. *Matter*, **2024**, 7(12), 4270–4280.
- 74 Zhang, X. P.; Liu, Y. Y.; Shen, P. F.; Ren, L. Q.; Han, D. L.; Feng, M.; Wang, H. G. Engineering an artificial coating layer of metal porphyrin-based porous organic polymers toward high stable aqueous zinc-ion batteries. *Adv. Funct. Mater.*, **2024**, 34(33), 2400032.
- 75 Wang, C. F.; Ren, L. Q.; Liu, Y. Y.; Qi, Y. S.; Yang, S.; Han, D. L.; Wang, H. G. Triazine-based porous aromatic polymer coating with ultra-low interface impedance for stable Zn anode. *Surf. Coat. Technol.*, **2024**, 483, 130754.
- 76 Yu, Y. Y.; Yang, C.; Jiang, Y.; Zhu, J. D.; Zhao, Y. Y.; Liang, S. H.; Wang, K. X.; Zhou, Y. L.; Liu, Y. Y.; Zhang, J. H.; Jiang, M. J. Sponge-like porous-conductive polymer coating for ultrastable silicon anodes in lithium-ion batteries. *Small*, **2023**, 19(47), 2303779.
- 77 Li, J.; Wang, Z. Y.; Deng, N.; Li, C. X.; Guo, Z. G.; He, J. B. *In situ* formation of a nickel-iron-sulfur bifunctional catalyst within a porous polythiophene coating for water electrolysis. *Int. J. Hydrog. Energy*, **2022**, 47(40), 17630–17639.
- 78 Xu, J. J.; Xu, J.; Moon, H.; Sintim, H. O.; Lee, H. Zwitterionic porous conjugated polymers as a versatile platform for antibiofouling implantable bioelectronics. *ACS Appl. Polym. Mater.*, **2020**, 2(2), 528–536.
- 79 Kumari, S.; Chattopadhyay, S. Reactive mesoporous organosoluble multifunctional hyperbranched polymer nanoparticles: synthesis, post-polymerization reactions and clickable layer-by-layer coating. *Surf. Interfaces*, **2024**, 46, 103884.
- 80 Wang, L. S.; Shi, J. H.; Bao, S. F.; Liu, G.; Xie, C. Y.; Liao, F. Y.; Kundu, S. C.; Reis, R. L.; Duan, L.; Xiao, B.; Yang, X. Antibacterial cationic porous organic polymer coatings via an adsorption-contact-photodynamic inactivation strategy for treatment of drug-resistant bacteria. *J. Colloid Interface Sci.*, **2025**, 679, 282–295.
- 81 Wang, Y.; Ma, K. K.; Bai, J. Q.; Xu, T.; Han, W. D.; Wang, C.; Chen, Z. X.; Kirlikovali, K. O.; Li, P.; Xiao, J. S.; Farha, O. K. Chemically engineered porous molecular coatings as reactive oxygen species generators and reservoirs for long-lasting self-cleaning textiles. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2022**, 61(8), e202115956.
- 82 Guo, J.; Li, D. D.; Zhao, H.; Zou, W. Z.; Yang, Z. S.; Qian, Z. C.; Yang, S. J.; Yang, M.; Zhao, N.; Xu, J. Cast-and-use super black coating based on polymer-derived hierarchical porous carbon spheres. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2019**, 11(17), 15945–15951.
- 83 Zhang, W. F.; Wang, Y. C.; Zhang, Q. D.; Fan, W.; Chai, G. B.; Guo, L. L.; Shi, Q. Z.; Mao, J.; Zhu, C. L.; Zhang, S. S.; Xie, J. P. Nitrogen-rich porous polymer as a solid-phase microextraction coating for the ultrasensitive analysis of nicotine and its metabolites in different rat brain regions. *Chem. Eng. J.*, **2025**, 503, 158186.
- 84 Khan, S.; Shaily, Ghosal, A.; Ahmad Bhat, S.; Zafar,

- F.; Azam, M.; Alam, M.; Shahid, M.; Haq, Q. M. R.; Nishat, N. Phenolic lipid derived coordination polymer nanocomposites: synthesis, characterization and surface protective coating applications. *Appl. Surf. Sci. Adv.*, **2022**, 11, 100290.
- 85 Xie, Y. S.; Long, J.; Liu, Y. X.; Ye, Z. J.; Sun, F. Q.; Xu, B. J.; Shi, G.; Xing, X. B.; Liu, C. Electrodeposition of PTCTA/ZnO composite films for acetic acid vapor detection at room temperature. *Chem. – Eur. J.* **2025**, 31(37), e202500825.
- 86 Yang, Y.; Song, Y. Z.; Xu, G. J.; Wang, A. P.; Liang, H. M.; Wang, L.; Wang, C.; Wang, J. L.; He, X. M. Facile polymer of intrinsic microporosity-modified separator with quite-low loading for enhanced-performance lithium metal batteries. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2024**, 16(29), 38531–38539.
- 87 Wu, C. G.; Hu, M. J.; Yan, X. R.; Shan, G. C.; Liu, J. Z.; Yang, J. Azo-linked covalent triazine-based framework as organic cathodes for ultrastable capacitor-type lithium-ion batteries. *Energy Storage Mater.*, **2021**, 36, 347–354.
- 88 Liu, B. T.; Gong, S. H.; Jiang, X. T.; Zhang, Y.; Wang, R.; Chen, Z. J.; Zhang, S.; Kirlikovali, K. O.; Liu, T. F.; Farha, O. K.; Cao, R. A solution processible single-crystal porous organic polymer. *Nat. Synth.*, **2023**, 2(9), 873–879.
- 89 Wang, Z.; He, M.; Chen, B. B.; Hu, B. Azo-linked porous organic polymers/polydimethylsiloxane coated stir bar for extraction of benzotriazole ultraviolet absorbers from environmental water and soil samples followed by high performance liquid chromatography-diode array detection. *J. Chromatogr. A*, **2020**, 1616, 460793.
- 90 Wu, D. F.; Song, J.; Ji, Y. L.; Tian, Q. H.; Sui, Z. Y.; Chen, J. Z.; Yang, L. Engineering hollow cobalt oxide nanospheres with porous carbon coating for stable lithium storage. *J. Electroanal. Chem.*, **2021**, 895, 115531.
- 91 Liu, N.; Wang, Y. J.; Zhang, X. Y.; He, E. H.; Zhang, Z. M.; Yu, L. M. Litchi-like porous carbon nanospheres prepared from crosslinked polymer precursors for supercapacitors and electromagnetic wave absorption. *Chem. Eng. J.*, **2021**, 416, 128926.
- 92 Heumann, J.; Müller, D.; Baltes, N. T. M.; Geiger, S.; Schultz, P.; Polyzoidis, A.; Tübke, J. Additively manufactured binder-free electrodes for supercapacitors. *Batter. Supercaps*, **2025**, 2400455.
- 93 Lv, C. F.; Liao, X.; Zou, F. F.; Tang, W. Y.; Xing, S. W.; Li, G. X. Generating porous polymer microspheres with cellular surface via a gas-diffusion confined scCO₂ foaming technology to endow the super-hydrophobic coating with hierarchical roughness. *Chem. Eng. J.*, **2022**, 442, 136192.
- 94 Shi, X. S.; Wang, L.; Yan, N. N.; Wang, Z. G.; Guo, L. M.; Steinhart, M.; Wang, Y. Fast evaporation enabled ultrathin polymer coatings on nanoporous substrates for highly permeable membranes. *Innovation*, **2021**, 2(1), 100088.