

多壁异氰酸酯微胶囊的制备及其在 自修复防腐涂层中的应用

郑楠¹, 刘杰², 李文戈³, 肖雯¹, 李宗林¹

(1.陕西理工大学 化学与环境科学学院 陕西省催化基础与应用重点实验室, 陕西 汉中 723001; 2.陕西理工大学 材料科学与工程学院, 陕西 汉中 723001; 3.上海海事大学 商船学院, 上海 201306)

摘要: **目的** 制备多壁异氰酸酯微胶囊及该微胶囊包埋的聚氨酯(PU)自修复防腐涂层。**方法** 在 Pickering 乳液中, 通过界面聚合、原位聚合、自组装, 一步生成由内至外依次为聚脲内膜、酚醛壳、聚甲基丙烯酸缩水甘油酯(PGMA)粒子层的多层囊壁包裹异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)芯材的 IPDI 微胶囊。通过索式提取实验获得了微胶囊的芯材含量, 通过 SEM、OM 对微胶囊形貌及壳层结构进行观测, 通过 FTIR、DSC 测试研究微胶囊的成分及芯材反应活性, 通过 EIS、加速腐蚀实验研究微胶囊包埋的 PU 涂层的自修复防腐性能。**结果** 随着芯壳比的增加, 微胶囊的芯材含量增大, 当芯壳比为 2.5:1 时, 芯材含量最大, 达 70.22%。当芯壳比为 1.5:1 时, 微胶囊的球形度最好, 平均粒径最小, 为 86.12 μm , 且分布均一。IPDI 微胶囊具有一层聚脲内膜、酚醛壳及 PGMA 粒子层, IPDI 芯材被成功包覆, 且保持有效性。IPDI 微胶囊的初始分解温度为 235.8 $^{\circ}\text{C}$, 对芯材起到较好的保护作用。包埋 IPDI 微胶囊的自修复涂层, 划痕修复后的阻抗模量恢复至划痕前初始状态阻抗模量的同量级水平。盐水浸泡 192 h 后, 自修复涂层划痕处未见腐蚀产生。**结论** 制备的 IPDI 微胶囊的芯材含量较高, 球形度较好, 分布均一。该一步法工艺有助于对活泼性芯材达到高效包覆, 多囊壁结构有助于提高微胶囊的热稳定性和有效性。自修复涂层由于划痕处生成了固化膜, 从而抑制了腐蚀的产生, 具有较好的自修复防腐性能。

关键词: 异氰酸酯微胶囊; 多壁; 自修复; 防腐; 涂层

中图分类号: TG174.44 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2019)04-0262-08

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2019.04.037

Preparation of Isocyanate-loaded Multi-wall Microcapsules and Application in Self-healing and Anticorrosive Coatings

ZHENG Nan¹, LIU Jie², LI Wen-ge³, XIAO Wen¹, LI Zong-lin¹

(1. Shaanxi Province Key Laboratory of Catalytic Foundation and Application, School of Chemical

收稿日期: 2018-12-28; 修订日期: 2019-02-28

Received: 2018-12-28; Revised: 2019-02-28

基金项目: 陕西省教育厅专项科研计划项目(17JK0134); 陕西理工大学人才启动项目(SLGKYQD2-10); 陕西理工大学大学生创新创业训练计划项目(2018039/20182439)

Fund: Special Scientific Research Project of Shaanxi Provincial Education Department(17JK0134); Talents Startup Project of Shaanxi University of Technology(SLGKYQD2-10); College Student Innovation and Entrepreneurship Training Program of Shaanxi University of Technology(2018039/20182439)

作者简介: 郑楠(1982—), 女, 博士, 讲师, 主要研究方向为微胶囊的构筑及功能性研究。

Biography: ZHENG Nan(1982—), Female, Doctor, Lecturer, Research focus: the preparation and functional research of microcapsules.

通讯作者: 李文戈(1966—)男, 博士, 教授, 主要研究方向为船舶及海洋工程结构物腐蚀、污损与防护; 材料表面工程与船舶修复再制造技术; 涂料开发与应用。邮箱: liwenge66@163.com

Corresponding author: LI Wen-ge(1966—), Male, Doctor, Professor, Research focus: ships with offshore structures corrosion, fouling and protection; the material surface engineering and ship repair and remanufacturing technology; development and application of paint. E-mail: liwenge66@163.com

and Environmental Science, Shaanxi University of Technology, Hanzhong 723001, China;

2. School of Materials Science and Engineering, Shaanxi University of Technology, Hanzhong 723001, China;

3. Merchant Marine College, Shanghai Maritime University, Shanghai 201306, China)

ABSTRACT: The work aims to prepare multi-walled isocyanate microcapsule and the microcapsule-embedded polyurethane (PU) self-healing anticorrosive coating. The wall of IPDI-loaded microcapsule from the inside to the outside were polyurea inner membrane, phenolic outer shell and PGMA particle layer, respectively, which were formed by interfacial polymerization, in-situ polymerization, and self-assembly in the Pickering emulsion. The core contents of the microcapsules were obtained by Soxhlet extraction experiment. The morphology and shell structure of the microcapsules were observed by SEM and OM. The composition and reactivity of the microcapsules were studied by FTIR and DSC tests. The self-healing and anti-corrosion of PU coating embedded the microcapsule were studied by EIS and accelerated corrosion experiments. As the core-shell mass ratio increased, the core content of the microcapsules increased. When the core-shell ratio was 2.5 : 1, the core content was the largest and reached 70.22%. When the core-shell ratio was 1.5 : 1, the microcapsules had the best sphericity and the smallest mean particle size of 86.12 μm , and were distributed uniformly. IPDI-loaded microcapsules had a layer of polyurea inner membrane, a phenolic shell and a layer of PGMA particles. The IPDI core was successfully encapsulated and remained effective. The initial decomposition temperature of IPDI-loaded microcapsules was 235.8 $^{\circ}\text{C}$, which had a good protective effect on the core material. The impedance modulus of self-healing coating embedded IPDI microcapsules after the scratch was restored to the same level compared with that at initial state (before the scratch). After immersed in saline solution for 192 h, no corrosion occurred at the scratch of the self-rehealing coating. IPDI microcapsules have higher core content, better sphericity and uniform distribution. The one-step process can achieve efficient encapsulation on the active core material, and the multi-wall structure is beneficial to improving the thermal stability and effectiveness of the microcapsule. The self-healing coating has a self-repairing and anti-corrosion property due to the formation of a cured film inhibiting the corrosion at the scratch.

KEY WORDS: IPDI-loaded microcapsules; multi-wall; self-healing; anticorrosion; coatings

聚合物基涂层材料由于轻质高强、优异的力学性能、耐腐蚀性、电性能等特点，成为最广泛的防护材料。涂层材料长期受到外界应力、光、热等的影响，内部结构和性质易发生改变，从而产生微裂纹，最终导致涂层失效^[1-2]。在生物体自动修复损伤现象的启发下，自 20 世纪 90 年代科学家提出了自修复材料（self-healing materials）的概念，其中微胶囊法埋植技术作为一种有效便捷的涂层自修复方法得到学者们的普遍关注^[3-5]。该技术将自修复微胶囊埋植于聚合物涂层基体中，当基体产生微裂纹后，部分微胶囊破裂释放芯材修复剂，并在虹吸作用下充满裂纹，遇到固化剂、催化剂或其他引发条件引发聚合，使裂纹愈合。在现有修复剂中，异氰酸酯类修复剂因其不使用催化剂即可在潮湿环境发生固化，完成自我修复，大大简化了自修复体系。因此，对于包裹异氰酸酯类修复剂的微胶囊，在涂层自愈防护，尤其是在潮湿环境中防护基体金属，拟制腐蚀的发生具有极其重要的意义^[6-10]。

对异氰酸酯类微胶囊的研究，早期仅限于对固态或嵌段聚合物形式的异氰酸酯类芯材进行包覆^[11-12]，之后在水包油型乳液中实现了对液态异氰酸酯的包覆，获得了聚氨酯外壳的微胶囊^[13-14]。然而，对液态异氰酸酯的包覆过程复杂，且芯材易失效，难以达到自我修复的目的。因此，获得一种便捷包覆且保持有

效的异氰酸酯微胶囊是该领域急需解决的问题^[15-21]。基于此，文中通过一步法在水油界面生成聚脲、酚醛及 PGMA 粒子层的多层囊壁包裹异佛尔酮二异氰酸酯（IPDI）的微胶囊，其制备工艺简单，对活泼性芯材达到了高效包覆。获得的多壳层结构有利于提高芯材的反应活性和热稳定性，以及外壳的防渗透及力学性能，从而增强对活泼性芯材 IPDI 的保护，促进微胶囊得以有效应用。通过将制备的微胶囊包埋入聚氨酯涂料，并获得具有自修复及防腐性能的涂层材料。同时，对微胶囊形貌结构、成分及芯材有效性进行了分析表征，对自修复涂层的自修复及防腐性能进行了研究。

1 实验部分

1.1 试剂

所用试剂有：甲基丙烯酸缩水甘油酯（GMA）、二月桂酸二丁基锡（DBTL）、1,4-丁二醇（BDO）、百灵威科技有限公司；氯化铵（ NH_4Cl ）、过硫酸钾（KPS）、二乙烯三胺（DETA）、硫酸（ H_2SO_4 ）、盐酸（HCl）、氢氧化钠（NaOH）、氯化钠（NaCl）、苯酚、甲醛（37%）、间苯二酚，科密欧化学试剂有限公司；异佛尔酮二异氰酸酯（IPDI），TCI 化学试

剂有限公司；双组分聚氨酯（A 组分为多元醇，B 组分为聚异氰酸酯，游离二异氰酸酯单体 TDI、HDI），西安经建油漆股份有限公司；双酚 A 环氧树脂（DGEBA 828），江苏泰特尔新材料科技有限公司。

1.2 水解 PGMA 粒子的制备

将 GMA（10.0 g）、KPS（0.2 g）溶解在 200 g 水中，并升温至 80 °C，保持机械搅拌，且反应 16 h。然后加入 0.3 g 浓 H_2SO_4 ，降温至 55 °C，并反应 12 h。产物用乙醇和去离子水分别洗涤多次，再分散在水中保存。

1.3 酚醛预聚物（pre-PF）的制备

在 14 g 去离子水中加入苯酚 8.4 g、甲醛溶液 12 g、氢氧化钠 0.6 g，在磁力搅拌下升温至 70 °C，反应 6 h，得到 pre-PF。

1.4 IPDI 微胶囊的制备

在 100 mL 三口瓶中加入一定量水解的 PGMA 粒子溶液（质量分数为 2%）、水、pre-PF，并用 3.7% 的稀盐酸溶液调节体系 pH 值至 5 左右。加入间苯二酚、

氯化铵，超声溶解后加入一定量的 IPDI。在 600 r/min 转速下乳化 10 min，形成 Pickering 乳液。将乳液升温至 65 °C，并缓慢滴加 3.7% 的稀盐酸溶液，调节体系 pH 值至 0.5 左右，反应 1 h。通过 PGMA 粒子的自组装、部分 IPDI 与水的界面聚合、pre-PF 的原位聚合一步生成 PGMA 粒子层、聚脲、酚醛的多层囊壁包裹 IPDI 芯材的微胶囊，具体制备过程如图 1 所示。最后将产物水洗抽滤 2~3 次，置于室温下晾干备用。其中，各组分的加入量见表 1。

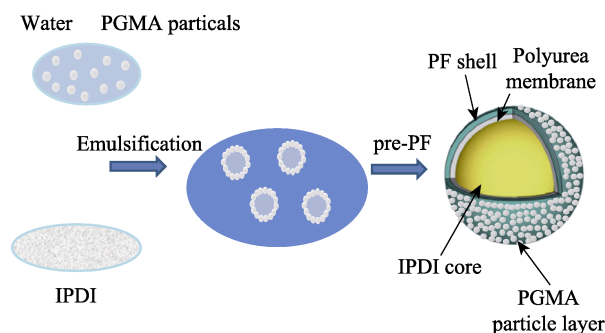


图 1 Pickering 乳液中多壁 IPDI 微胶囊的制备工艺
Fig.1 Preparation process of multi-wall microcapsules loaded IPDI in Pickering emulsion

表 1 不同核壳比下微胶囊制备具体实验参数

Tab.1 Experiment parameters of the microcapsules synthesized with different Core/Shell mass ratios

Sample	Core/Shell Mass ration	PGMA/g	Water/g	Pre-PF/g	IPDI/g	Resorcinol/g	NH_4Cl /g	Core fraction/%
1	1 : 2	0.5	25	14	3.3633	1	1	50.36
2	1 : 1.5	0.5	25	14	5.0450	1	1	54.18
3	1 : 1	0.5	25	14	6.7266	1	1	56.83
4	1.5 : 1	0.5	25	14	10.09	1	1	60.17
5	2 : 1	0.5	25	14	13	1	1	66.54
6	2.5 : 1	0.5	25	14	16.8165	1	1	70.22

1.5 自修复涂层的制备

将双组分聚氨酯的 A 组分（100 份）、B 组分（40 份）及 IPDI 微胶囊（Sample 5，15 份）混合，再涂覆于碳钢基材表面，并于室温下固化 24 h，即得自修复涂层。为便于对比，上述工艺中不添加 IPDI 微胶囊，即获得空白涂层。

1.6 测试与表征

采用 SEM（型号为 MERLIN Compact，德国 Carl Zeiss Microscopy GmbH 公司）、金相显微镜（10XB-PC，上海光学仪器厂）观测样品形貌。采用激光衍射散射粒度仪（型号为 LS13320，美国 Beckman Coulter 公司）测试样品的粒径及其分布。采用 Tensor 27FTIR（德国 Bruker 公司）对样品进行成分表征。采用 DSC（型号为 DSC1，METTLER TOLEDO 公司）测试微胶囊的反应活性，升温速率为 10 °C/min，

温度范围为 0~115 °C。分别将微胶囊、IPDI 单体、壳与 BDO、DBTL 混合，其中样品、BDO、DBTL 的质量比为 1 : 1 : 0.25。通过 TGA（型号为 TGA2，METTLER TOLEDO 公司）测试微胶囊的热稳定性。在 N_2 保护下，样品从 25 °C 加热到 800 °C，升温速率为 10 °C/min。采用电化学工作站（Princeton ParStat 4000）及三电极体系测试样品的电化学阻抗谱，其中不锈钢基材上的涂层作为工作电极，铂片为对电极，饱和甘汞为参比电极。电解液为 3.5%NaCl 溶液，频率为 10^{-2} ~ 10^5 Hz。空白涂层分别在划痕前（初始态）、划痕后进行测试，自修复涂层分别在划痕前（初始态）、修复后进行测试。为便于对比，将划痕后的空白涂层、自修复涂层均进行表面润湿 6 h 后测试。将 DGEBA 828（100 份）、10 parts BGE（10 份）、DETA（12 份）、IPDI 微胶囊（Sample 5，15 份）混合，于 40 °C 条件下固化 24 h。将修复前后的切断面进行 SEM 测试，修复条件为断面润湿 6 h。盐液浸泡加速

腐蚀实验中,空白涂层与自修复涂层划痕后浸入 5% 的 NaCl 溶液中 192 h 在进行观测。

通过索氏提取器对微胶囊的芯材进行抽提,并通过式(1)计算得出微胶囊的芯材含量(W_{core})。取一定质量的微胶囊(W)研磨,用丙酮作为萃取剂提取 48 h 后,烘干称量(W_{shell})。

$$W_{\text{core}} = \left(1 - \frac{W_{\text{shell}}}{W} \right) \times 100\% \quad (1)$$

2 结果与分析

2.1 微胶囊制备过程及原理

油相中 IPDI 与 H_2O 发生界面聚合先生成中间产物氨基甲酸,最终生成一层聚脲内膜^[22],水相中的酚醛预聚物在酸性条件下经原位缩合生成酚醛外壳(见图 2)。水解的 PGMA 粒子吸附在 Pickering 乳液的水油界面,对 IPDI 油滴达到成功包覆(见图 3),并获得优异的球形形貌(见图 4)。通过 PGMA 粒子在微胶囊外壳表面的自组装,微胶囊呈现球形病毒状表面形貌^[23](见图 5)。这种形貌有利于提高外壳的防渗透及力学性能,而且由于最外层水解的 PGMA 粒

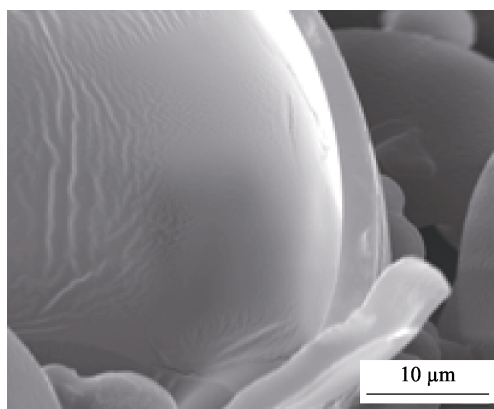


图 2 微胶囊外壳断面的 SEM 图片 (Sample 4)
Fig.2 SEM images of microcapsule shell section (Sample 4)

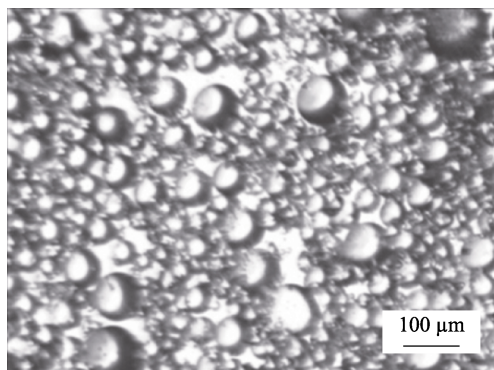


图 3 Pickering 乳液的显微镜照片 (PGMA 2%)
Fig.3 Micrograph of Pickering emulsion (PGMA 2%)

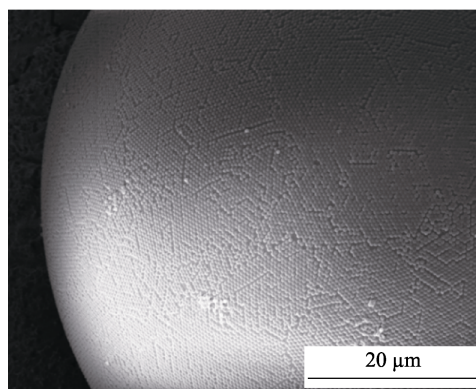


图 4 IPDI 微胶囊 (Sample 4)
Fig.4 IPDI-loaded microcapsules (Sample 4)

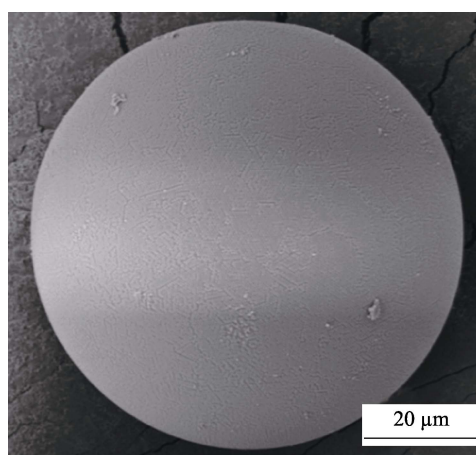


图 5 组装在 IPDI 微胶囊表面的 PGMA 粒子
Fig.5 The hydrolyzed PGMA particles coated on the microcapsules after encapsulation reaction in emulsion

子带有羟基,促进了微胶囊在树脂基体的分散与相容。

2.2 微胶囊的形貌

不同芯壳比下,微胶囊的光学显微照片如图 6 所示。当芯壳比为 1:2 时,大部分微胶囊形状不规则,尺寸较大。当芯壳比为 1:1.5 时,微胶囊呈现一定球形外观,尺寸减小。随着芯壳比的增大,微胶囊球形度变好,粒径变小。当芯壳比为 1.5:1 时,球形度最好,尺寸最小。继续增大芯壳比,尺寸开始增大。当芯壳比为 2.5:1 时,微胶囊出现粘连现象,这是由于未包覆的芯材沉积在微胶囊外壳上所致。

2.3 粒径分布及平均粒径

如图 7 所示,IPDI 微胶囊粒径呈正态分布,粒径分布均一,且平均粒径的数值变化趋势与图 6 观测到的现象相一致。当芯壳比为 1:2 时,微胶囊粒径最大。随着芯壳比的增大,微胶囊粒径开始减小。当芯壳比达到 1.5:1 时,微胶囊粒径达最小值。说明因球形度的提高,虽然芯材含量增大(见表 1),但粒径仍然呈降低趋势。当芯壳比继续增大,粒径开始增大,这主要是由芯材含量增大所致。

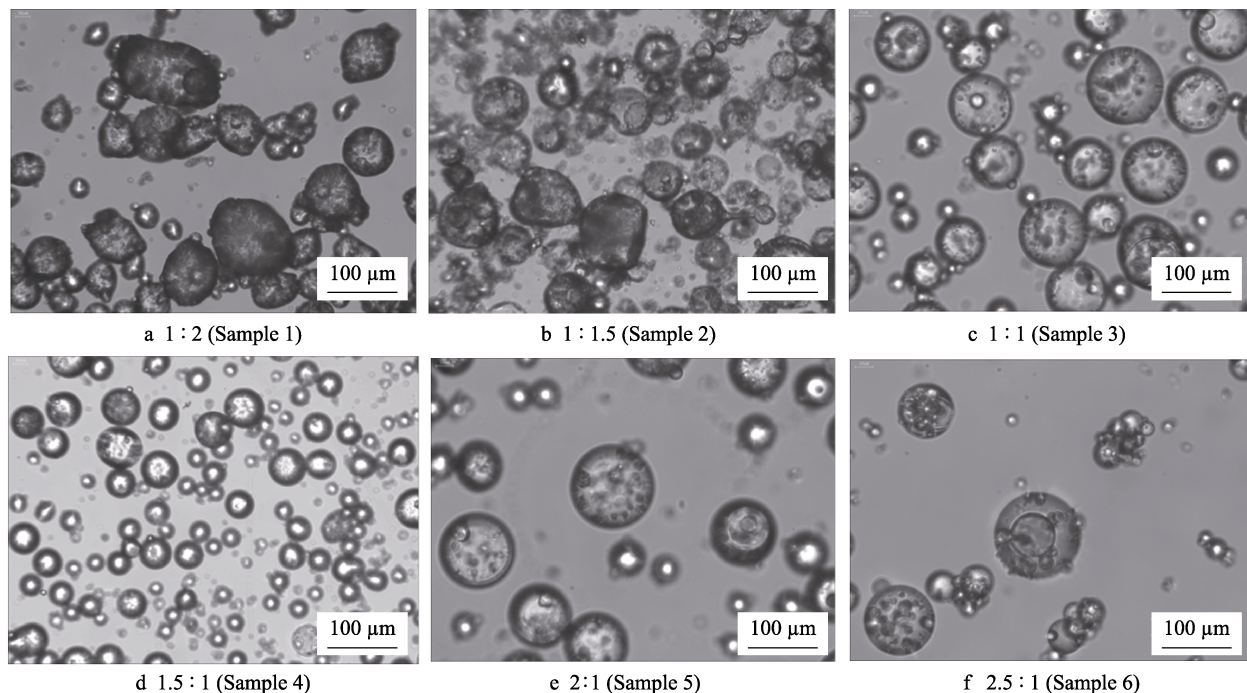


图 6 不同芯壳比下 IPDI 微胶囊的光学显微镜照片

Fig.6 Optical micrograph of the IPDI-loaded microcapsules with different core-shell mass ratios

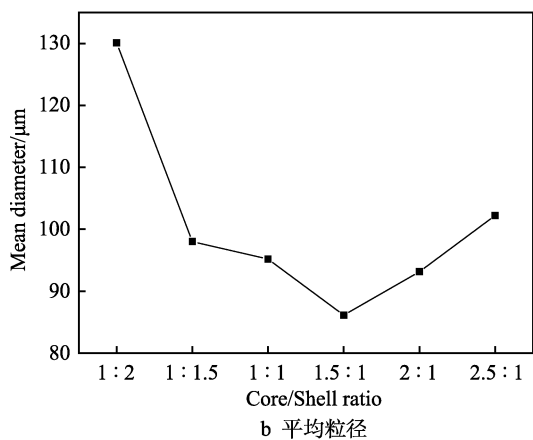
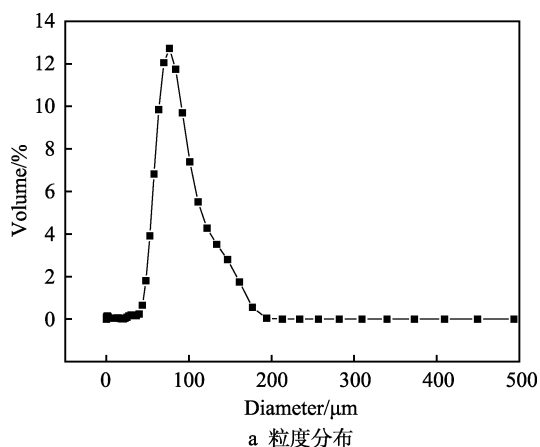


图 7 IPDI 微胶囊 (Sample 4) 粒度分布

及不同芯壳比下微胶囊的平均粒径

Fig.7 Size distribution of IPDI-loaded microcapsule (Sample 4) and mean diameter of microcapsules prepared with different core-shell ratio: a) size distribution; b) mean diameter

2.4 FTIR

图 8 为 IPDI 单体、IPDI 微胶囊、壳的红外光谱图。如图 8 所示, 在 IPDI 单体及微胶囊的谱线中, 2257 cm^{-1} 处吸收峰为异氰酸根的伸缩振动峰。说明微胶囊中 IPDI 芯材被成功包覆并保持有效。同时, 在壳的谱线中, 2257 cm^{-1} 处的吸收峰消失, 且分别在 1634 cm^{-1} 和 1510 cm^{-1} 处出现了脲基中 $\text{C}=\text{O}$ 和 $\text{N}-\text{H}$ 的伸缩振动峰, 从而证明了图 2 中微胶囊囊壁一层聚脲内膜的存在。另外, 在壳的谱线中, 3368 cm^{-1} 处的宽峰为 $-\text{OH}$ 的伸缩振动峰, 1606 cm^{-1} 处为芳环中 $\text{C}=\text{C}$ 的伸缩振动峰, 1385 cm^{-1} 处为酚羟基的特征峰, 说明微胶囊囊壁存在酚醛成分。同时, 1259 cm^{-1}

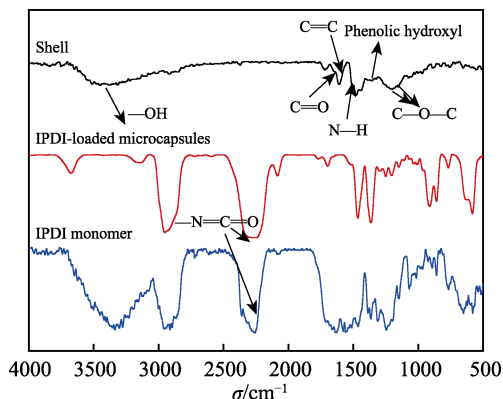


图 8 壳、IPDI 微胶囊 (Sample 5)、

IPDI 单体的红外光谱

Fig.8 FTIR spectra of shell, IPDI-loaded microcapsules (Sample 5) and IPDI monomer

及 1163 cm^{-1} 处为醚键 $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 的伸缩振动峰, 说明囊壁中还含有 PGMA 成分。综上所述, 微胶囊的壳材由 PU、PF、PGMA 组成。

2.5 DCS

对于微胶囊, 验证芯材在包覆完成后的化学活性是确定微胶囊包埋涂层能否实现自修复的关键因素。通过 DCS 测试, 即可完成对微胶囊芯材反应活性的评价。如图 9 所示, IPDI 单体在 DBTL 存在下与 BDO 发生聚合反应, 在 $55\text{ }^{\circ}\text{C}$ 左右出现放热峰。在壳的曲线中, 未发现明显的放热峰, 说明 BDO 与壳层未发生化学反应。对于微胶囊的 DCS 曲线, 在 $55\text{ }^{\circ}\text{C}$ 左右也出现了放热峰, 说明 IPDI 被成功包覆且保持反应活性。

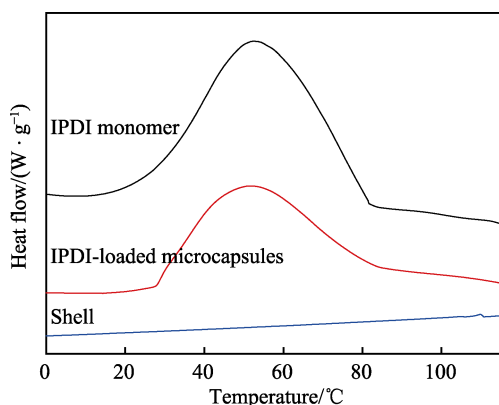


图 9 IPDI 单体、IPDI 微胶囊 (Sample 5)、壳的 DSC 曲线 ($m_{\text{样品}}: m_{1,4\text{-丁二醇}}: m_{\text{DBTL}} = 1:1:0.25$)

Fig.9 DSC curves of IPDI monomer, IPDI-loaded microcapsules (Sample 5) and shell

($m_{\text{Sample}}: m_{1,4\text{ butanediol}}: m_{\text{DBTL}} = 1:1:0.25$)

2.6 TG

通过 TGA 测试, 可以对微胶囊的热性能进行表征。如图 10 所示, IPDI 单体的初始分解温度 (质量

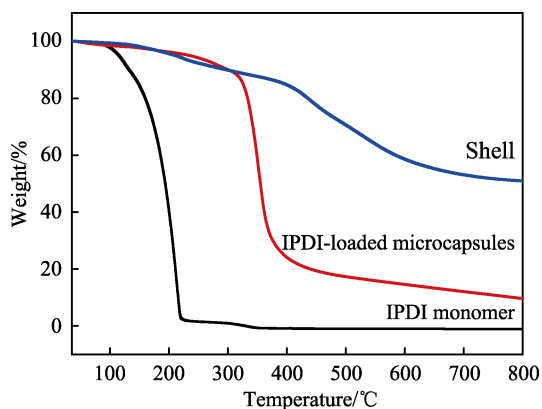


图 10 PDI 单体、IPDI 微胶囊 (Sample 5)、壳的 TGA 曲线

Fig.10 TGA curves of IPDI monomer, IPDI-loaded microcapsules (Sample 5) and shell

损失 5%) 为 $115.3\text{ }^{\circ}\text{C}$, 在 $218.2\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时分解结束。IPDI 微胶囊与壳材呈一步分解, IPDI 微胶囊、壳的初始分解温度分别为 235.8 、 $210.5\text{ }^{\circ}\text{C}$, 说明壳的包覆大幅度提高了 IPDI 芯材的分解温度, 对芯材起到较好的保护作用。当温度达到 $411\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时, IPDI 微胶囊的分解基本结束, 而对于壳材, $411.0\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以后继续分解, 当温度达到 $650\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时才基本结束。

2.7 电化学

图 11 为空白涂层与自修复涂层初始状态与修复后的电化学阻抗谱 (EIS)。与空白涂层相比, 自修复涂层初始状态下具有较大的弧半径。说明添加微胶囊后, 涂层的阻抗增大, 涂层的阻隔作用增强。同时, 空白涂层划痕后较划痕前的弧半径降低较多, 表现出一定的金属特性。说明涂层被损坏, 且电解质已与金属基材发生了反应^[24]。对于自修复涂层, 即使修复后的阻抗模量略低于其初始状态, 但是该数值已恢复至同量级。说明 IPDI 芯材从破裂的胶囊中流出后填满了裂纹, 并且在裂纹处固化成膜使裂纹得以修复, 因此其电化学性能得到了一定的恢复。

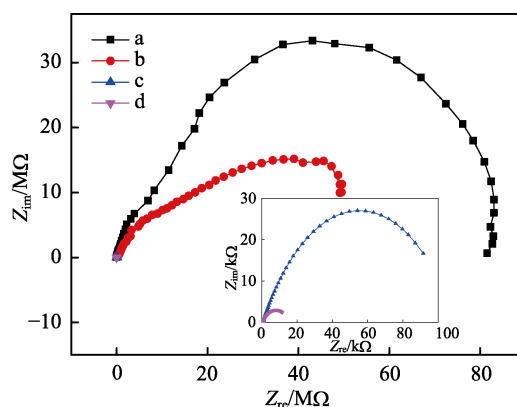


图 11 空白涂层与自修复涂层的电化学阻抗谱

Fig.11 Electrochemical impedance spectroscopy of blank and self-healing coatings

2.8 自修复与防腐性能

图 12 为包埋 IPDI 微胶囊的环氧树脂断面修复前后的 SEM 图。如图 12a 所示, 当基体断裂后, IPDI 芯材从破裂的微胶囊中流出, 微胶囊周围树脂基体平整, 说明微胶囊周围未形成固化产物。如图 12b 所示, 将断面进行修复 (润湿 6 h) 后, 破裂的微胶囊附近有固化产物生成, 呈现与基体树脂不同的相, 基体表面平整度降低。表明流出的 IPDI 芯材与水发生了反应生成聚脲, 从而有利于填补微胶囊周围裂纹, 使裂纹达到自我修复的效果。

盐液浸泡加速腐蚀实验用以证明 EIS 的结果, 具体如图 13 所示。在盐水中浸泡 192 h 后, 空白涂层划痕处出现了腐蚀产物, 而自修复涂层划痕处未见腐

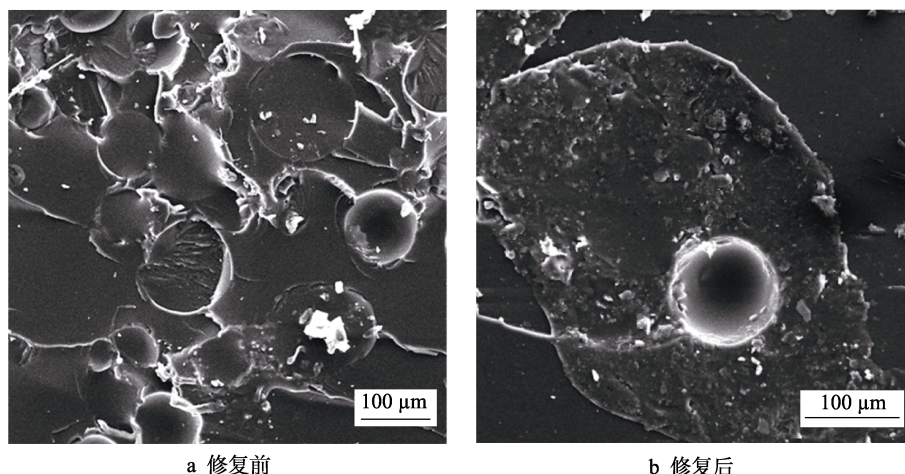


图 12 IPDI 微胶囊 (Sample 5) 包埋下环氧树脂断面修复前后的 SEM 图片
Fig.12 SEM images of epoxy matrix embedded with IPDI-loaded microcapsules (Sample 5) before and after healing: a) Before healing; b) After healing

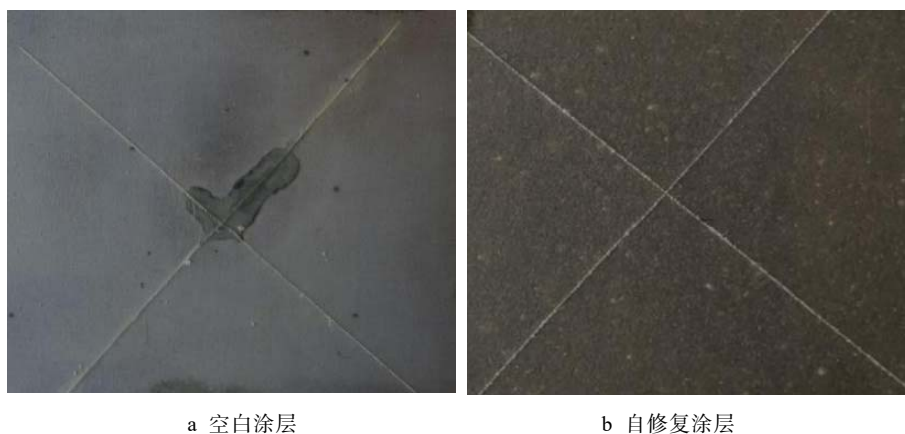


图 13 空白涂层和自修复涂层在 5% NaCl 溶液中浸泡 192 h 后的照片
Fig.13 Images of the blank coatings and the self-healing coatings immersed in 5% NaCl solution after 192 h: a) Blank coatings; b) Self-healing coatings

蚀产生。该实验结果与 EIS 结果相一致,说明自修复涂层由于在划痕处生成了固化膜,涂层得以愈合,从而拟制了腐蚀的发生。空白涂层不具有自修复的性能,电解质扩散进入划痕处,并与金属基材发生了反应,导致腐蚀现象产生。

3 结论

1) 通过界面、原位聚合在 PGMA Pickering 乳液中一步生成聚脲/酚醛/PGMA 杂化外壳包裹 IPDI 芯材的微胶囊,研究了芯壳质量比对芯材含量、微胶囊形貌及平均粒径的影响。随着芯壳比的增加,微胶囊的芯材含量增大,且当芯壳比为 1.5 : 1 时,微胶囊的球形度最好,粒径最小。

2) FTIR、DSC 测试表明,IPDI 微胶囊具有一层聚脲内膜、酚醛外壳及 PGMA 粒子层,IPDI 芯材被成功包覆,且保持有效性。TGA 测试表明,由于壳的包覆大幅度提高了 IPDI 芯材的分解温度,初始分解温度从 115.3 °C 提高到了 235.8 °C,对芯材起到

较好的保护作用。

3) EIS、盐液浸泡加速腐蚀实验表明,包埋 IPDI 微胶囊的自修复涂层由于划痕处生成了固化膜,从而拟制了腐蚀的产生,具有较好的自修复防腐性能。

参考文献:

- [1] BEKAS D G, TSIRKA K, BALTZIS D, et al. Self-healing materials: A review of advances in materials, evaluation, characterization and monitoring techniques[J]. Composites part B: Engineering, 2016, 87: 92-119.
- [2] KATHARINA U, ANDREAS K, WOLFGANG K, et al. Self-healing of densely crosslinked thermoset polymers-a critical review[J]. Progress in organic coatings, 2017, 104: 232-249.
- [3] ZHU D Y, RONG M Z, ZHANG M Q. Self-healing polymeric materials based on microencapsulated healing agents: From design to preparation[J]. Progress in polymer science, 2015, 49-50: 175-220.

- [4] PATRICK J F, ROBB M J, SOTTOS N R, et al. Polymers with autonomous life-cycle control[J]. *Nature*, 2016, 7633(540): 363-370.
- [5] ZHENG N, QIAO L, LIU J, et al. Microcapsules of multilayered shell structure synthesized via one-part strategy and their application in self-healing coatings[J]. *Composites communications*, 2019, 12: 26-32.
- [6] 冯建中, 明耀强, 张宇帆, 等. 异氰酸酯胶囊型自修复高分子材料研究进展[J]. *化工进展*, 2016, 35(1): 175-181.
FENG Jian-zhong, MING Yao-qiang, ZHANG Yu-fan, et al. Progress of research on encapsulated isocyanate self-healing polymeric materials[J]. *Chemical industry and engineering progress*, 2016, 35(1): 175-181.
- [7] WANG W, XU L K, LI X B, et al. Self-healing properties of protective coatings containing isophorone diisocyanate microcapsules on carbon steel[J]. *Corrosion science*, 2014, 80: 528-535.
- [8] HUANG M X, YANG J L. Salt spray and EIS studies on HDI microcapsule-based self-healing anticorrosive coatings[J]. *Progress in organic coatings*, 2014, 77(1): 168-175.
- [9] AN S, LEE M W, YARIN A L, et al. A review on corrosion-protective extrinsic self-healing: Comparison of microcapsule-based systems and those based on core-shell vascular networks[J]. *Chemical engineering journal*, 2018, 344: 206-220.
- [10] LEAL D D A, RIEGEL-VIDOTTI I C, FERREIRA M G S, et al. Smart coating based on double stimuli-responsive microcapsules containing linseed oil and benzotriazole for active corrosion protection[J]. *Corrosion science*, 2018, 130: 56-63.
- [11] QUERAT E, TIGHZERT L, PASCAULT J P. Microencapsulation of isocyanates. characterization and storage stability of microcapsules in a polyester α , ω -ol[J]. *J coat technol*, 1996, 68(854): 836-890.
- [12] CHEONG I W, KIM J K. Synthesis of core-shell polyurethane-urea nanoparticles containing 4, 4'-methylenebis(p-phenyl diisocyanate and isophorone diisocyanate by self-assembled neutralization emulsification[J]. *Chem commun*, 2004, 21(7): 24846-24845.
- [13] YANG J, KELLER M W, MOORE J S, et al. Microencapsulation of isocyanates for self-healing polymers[J]. *Macromolecules*, 2008, 41: 9650-9655.
- [14] HUANG M, YANG J. Facile microencapsulation of HDI for self-healing anticorrosion coatings[J]. *J mater chem*, 2011, 21: 11123-11130.
- [15] HE Z L, JIANG S, LI Q F, et al. Facile and cost-effective synthesis of isocyanate microcapsules via polyvinyl alcohol-mediated interfacial polymerization and their application in self-healing materials[J]. *Composites science and technology*, 2017, 138: 15-23.
- [16] LI C M, TAN J J, GU, J W, et al. Rapid and efficient synthesis of isocyanate microcapsules via thiol-ene photopolymerization in Pickering emulsion and its application in self-healing coating[J]. *Composites science and technology*, 2016, 123: 250-258.
- [17] SUN D W, ZHANG H, TANG X Z, et al. Water resistant reactive microcapsules for self-healing coatings in harsh environments[J]. *Polymer*, 2016, 91: 33-40.
- [18] YI H, YANG Y, GU X Y, et al. Multilayer composite microcapsules synthesized by Pickering emulsion templates and their application in self-healing coating[J]. *Journal of materials chemistry A*, 2015, 3(26): 13749-13757.
- [19] SUN D W, CHONG Y B, CHEN K. Chemically and thermally stable isocyanate microcapsules having good selfhealing and self-lubricating performances[J]. *Chemical engineering journal*, 2018, 346: 289-297.
- [20] WU G, AN J L, SUN D W, et al. Robust microcapsules with polyurea/silica hybrid shell for one-part self-healing anticorrosion coatings[J]. *Journal of materials chemistry A*, 2014(2): 11614-11620.
- [21] BARBARA D C, MARINELLA L, STEFANO T. An efficient method for the output of new self-repairing materials through a reactive isocyanate encapsulation[J]. *European polymer journal*, 2013, 49: 2467-2476.
- [22] 张姚, 赵迪, 焦鑫, 等. 以聚脲为囊壁薄荷素油微胶囊的制备及表征[J]. *高分子学报*, 2016(1): 46-52.
ZHANG Y, ZHAO D, JIAO X, et al. Fabrication and characterization of microcapsulated dementholized peppermint oil with polyurea shell[J]. *Acta polymerica sinica*, 2016(1): 46-52.
- [23] LIU J J, YIN D Z, ZHANG S, et al. Synthesis of polymeric core/shell microspheres with spherical virus-like surface morphology by Pickering emulsion[J]. *Colloids and surfaces A: Physicochemical and engineering aspects*, 2015, 466: 174-180.
- [24] BEHZADNASAB M, MIRABEDINI S M, ESFANDEH M, et al. Evaluation of corrosion performance of a self-healing epoxy-based coating containing linseed oil-filled microcapsules via electrochemical impedance spectroscopy[J]. *Progress in organic coatings*, 2017, 105: 212-224.