

基于 pH 敏感性杂化凝胶 BTA@PHVA/PEI 的智能防腐涂层研究

文家新, 刘云霞, 张欣, 周永福, 刘克建

(重庆工业职业技术学院, 重庆 401120)

摘 要: **目的** 解决 Q235 钢的腐蚀问题, 研究开发一种智能防腐涂层。**方法** 以乙烯基三乙氧基硅烷、丙烯酸和丙烯酸羟丙酯为单体, 采用自由基聚合法制备一种装载缓蚀剂苯并三氮唑 (BTA) 的 pH 敏感性有机-无机杂化凝胶 BTA@PHVA/PEI, 通过扫描电子显微镜 (SEM)、傅里叶红外光谱 (FT-IR)、热重/差热分析 (TGA/DSC) 和紫外可见光谱 (UV-vis) 分别对 BTA@PHVA/PEI 的形态、结构、热稳定性及 pH 敏感性进行表征。通过将 BTA@PHVA/PEI 粉末分散到醇酸树脂漆中, 在 Q235 钢样品表面制备一种智能防腐涂层。先后通过电化学阻抗谱 (EIS)、Tafel 极化曲线对智能涂层在 NaCl 腐蚀介质中的自修复性能进行研究, 通过盐雾加速腐蚀试验对智能涂层的防腐性能进行评价, 并探讨智能涂层的自修复机理。**结果** BTA@PHVA/PEI 释放 BTA 的速率随环境 pH 值的升高而增大, 在 pH 值为 2.0、7.0 和 11.0 的溶液中, BTA 的 32 h 累积释放率分别为 68.78%、74.51% 和 91.02%。BTA@PHVA/PEI 在智能涂层中的最佳掺杂量为 10%。**结论** 基于 BTA@PHVA/PEI 的智能防腐涂层对 Q235 钢具有显著的自修复防腐性能, 且在其他金属材料上也具有潜在应用价值。其机理为涂层中掺杂的 BTA@PHVA/PEI 可响应因腐蚀而导致的 pH 值变化, 释放出 BTA 分子并被吸附到 Q235 钢表面成膜, 从而抑制腐蚀的进一步发展。

关键词: pH 敏感性; 杂化凝胶; 智能涂层; 腐蚀防护; Q235 钢; 电化学阻抗谱

中图分类号: TG174.43; TQ630 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2020)11-0277-11

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2020.11.032

Smart Anti-corrosion Coating Based on the Hybrid Hydrogel of BTA@PHVA/PEI with pH-sensitivity

WEN Jia-xin, LIU Yun-xia, ZHANG Xin, ZHOU Yong-fu, LIU Ke-jian

(Chongqing Industry Polytechnic College, Chongqing 401120, China)

ABSTRACT: The work aims to study a smart anti-corrosion coating to solve the corrosion problem of Q235 steel. Firstly, the pH-sensitive organic-inorganic hybrid hydrogel of BTA@PHVA/PEI preloaded with the inhibitor benzotriazole was prepared through free radical polymerization method with triethoxyvinylsilane, acrylic acid and hydroxypropyl acrylate as the monomers.

收稿日期: 2020-02-15; 修订日期: 2020-04-21

Received: 2020-02-15; Revised: 2020-04-21

基金项目: 重庆市自然科学基金面上项目 (cstc2020jcyj-msxmX3461)

Fund: Supported by the General Program of Chongqing Natural Science Foundation (cstc2020jcyj-msxmX3461)

作者简介: 文家新 (1983—), 男, 博士, 讲师, 主要研究方向为材料腐蚀与防护。邮箱: 18523976826@163.com

Biography: WEN Jia-xin(1983—), Male, Doctor, Lecturer, Research focus: corrosion and protection of materials. E-mail: 18523976826@163.com
引文格式: 文家新, 刘云霞, 张欣, 等. 基于 pH 敏感性杂化凝胶 BTA@PHVA/PEI 的智能防腐涂层研究[J]. 表面技术, 2020, 49(11): 277-287.

WEN Jia-xin, LIU Yun-xia, ZHANG Xin, et al. Smart anti-corrosion coating based on the hybrid hydrogel of BTA@PHVA/PEI with pH-sensitivity[J]. Surface technology, 2020, 49(11): 277-287.

The morphology, structure, thermostability and pH-sensitivity of BTA@PHVA/PEI were characterized by scanning electron microscopy, Fourier transform infrared spectroscopy, thermogravimetric/differential scanning calorimetry analysis and ultraviolet-visible spectroscopy, respectively. Afterwards, a smart anti-corrosion coating was fabricated on Q235 steel by the dispersion of BTA@PHVA/PEI into alkyd resin. The self-healing performance of the smart coating in the corrosion medium of NaCl was investigated via electrochemical impedance spectroscopy and Tafel polarization curve in sequence. The anti-corrosion performance of the smart coating was evaluated by the salt spray tests. Meanwhile, the self-healing mechanism of the smart coating was also discussed. The releasing rate of BTA from BTA@PHVA/PEI rose with the increase of the external environment pH values. The cumulative releasing rate of benzotriazole for 32 h immersion in the solution with the pH values of 2.0, 7.0 and 11.0 was 68.78 wt%, 74.51 wt% and 91.02 wt%, respectively. The optimal content of BTA@PHVA/PEI doped into the smart coating was 10 wt%. The self-healing and anti-corrosion performance of the smart coating based on BTA@PHVA/PEI for Q235 steel are remarkable, which can be also used for corrosion protection of other metallic materials. The self-healing mechanism of the smart coating is that BTA@PHVA/PEI doped into the coating can release benzotriazole molecules response to the corrosion-induced changes of pH values. The released benzotriazole molecules can form an adsorptive film on the steel for preventing the corrosion development.

KEY WORDS: pH-sensitivity; hybrid hydrogel; smart coating; corrosion protection; Q235 steel; electrochemical impedance spectroscopy

碳钢作为一种金属材料,在工农业生产、建筑、交通运输等各个领域中被广泛应用,但腐蚀问题限制了其进一步应用发展^[1]。有机涂层保护是碳钢腐蚀防护的常用方法之一^[2],然而有机涂层长期使用容易产生裂纹,导致腐蚀性离子渗透至基体表面,从而使得涂层防护失效。为解决上述问题,具有自修复性能的智能涂层已成为近年来的研究热点^[3]。该涂层一般由两部分构成:一是传统有机涂层,对碳钢基体可起到物理防护作用;另一部分是智能微胶囊,该微胶囊被均匀分散到涂层中,且能对因腐蚀反应导致的 pH 值、离子强度或电场强度等变化作出响应^[4-5],释放出缓蚀剂至基体表面,以阻止其腐蚀的扩展。近年来,各种不同类型的 pH 敏感性智能微胶囊被设计出来,并被用于智能涂层的制备,如介孔 SiO₂ 材料、高分子材料(如脲醛树脂、聚苯胺纳米纤维、壳聚糖等)^[6-7]。水凝胶是一种具有三维网络结构的高分子材料,它作为智能微胶囊材料,在智能涂层领域已经得到了应用^[8]。如 Chen 等人^[9]利用聚(乳酸-羟基乙酸)凝胶颗粒装载缓蚀剂苯并三氮唑(BTA)制备了一种具有防腐性能的自修复系统。Ren 等人^[10]利用光引发交联的方法制备了装载 BTA 的 pH 敏感性聚(2-甲基丙烯酸二甲胺乙酯)智能水凝胶。目前大多数的水凝胶类智能微胶囊还存在如下问题^[11-13]:智能胶囊与有机涂层的相容性问题;凝胶的热稳定性问题;凝胶的合成制备过程较复杂,工业化生产困难。

针对上述问题,本文采用自由基一步聚合法制备了一种装载 BTA 的 pH 敏感性有机-无机杂化水凝胶——聚(丙烯酸羟丙酯-乙烯基三乙氧基硅烷-丙烯酸)/聚乙烯亚胺(BTA@PHVA/PEI),并通过扫描电子显微镜(SEM)、傅里叶红外光谱(FT-IR)和热重/差热分析(TGA/DSC)等方法对其进行了表征,通过紫外

可见光谱(UV-vis)研究了其 pH 响应释放性能。将该杂化凝胶粉末掺杂到醇酸树脂中,并在 Q235 钢表面制备了一种智能防腐涂层,先后通过电化学阻抗谱(EIS)、Tafel 极化曲线和盐雾试验对智能涂层的自修复防腐性能进行了研究评价。

1 实验

1.1 材料与仪器

实验所用试剂包括:购于成都科龙化学试剂厂的乙烯基三乙氧基硅烷(VTEO)、丙烯酸(AA)、丙烯酸羟丙酯(HPA)、偶氮二异丁腈(AIBN)、苯并三氮唑(BTA)、乙二醇甲醚和 NaOH 等;购于上海麦克林生化科技有限公司的聚乙烯亚胺(PEI);购于重庆川东化学试剂厂的 NaCl、浓盐酸和无水乙醇等。所有试剂均为分析纯。工业用醇酸树脂漆购于南京长江涂料有限公司。Q235 钢片样品的尺寸为 5.0 cm×4.0 cm×0.2 cm,化学成分(质量分数)为: C 0.17%, S 0.04%, Mn 0.14%, Si 0.35%, P 0.04%, Fe 余量。实验用水为去离子水。

实验用主要仪器有:电子天平(FA2004)、冷冻干燥机(Scientz-12N)、傅里叶红外光谱仪(NEXUS-470)、热重/差热分析仪(Mettler Toledo STAR TGA/DSC 851)、扫描电子显微镜(JSM-7800F)、紫外可见分光光度计(Mapada UV-1800 PC)、测厚仪(QuaNix 7500)、电化学工作站(DH7000)和盐雾试验机(Y/Q-250)等。

1.2 BTA@PHVA/PEI 水凝胶的制备

如图 1a 所示,采用一步法合成 BTA@PHVA/PEI

杂化水凝胶。具体过程为: 将 6.5 g (0.5 mol) HPA 和 60 mL 乙二醇甲醚加入到 250 mL 的三口烧瓶中, 装上机械搅拌器和冷凝管, 开动搅拌, 油浴加热至 75 °C, 通入氮气, 加入 0.1 g 引发剂 AIBN 和 6.0 g 缓蚀剂 BTA。继续搅拌, 将 11.4 g (0.1 mol) VTEO 和 14.4 g (0.02 mol) AA 通过恒压漏斗在 2 h 内逐步滴加到反应液中, 在 75 °C 下搅拌反应 2 h 后, 得到黏稠状的液体。用盐酸溶液将反应物的 pH 值调节至

5.0 后, 加入 4.0 g 高支链的 PEI, 搅拌 30 min 即可制得装载 BTA 的 PHVA/PEI 水凝胶(BTA@PHVA/PEI)。反应完成后, 将反应得到的聚合物取出放入表面皿中, 60 °C 下真空干燥得固体产物。为除去产物中未反应完全的单体, 将固体产物置于去离子水中浸泡 5 天, 浸泡期间每 24 h 更换一次水。浸泡完成后, 将固体取出, 在 60 °C 下真空干燥, 得到的固体产物用研钵研磨成粉末, 200 目过筛备用。

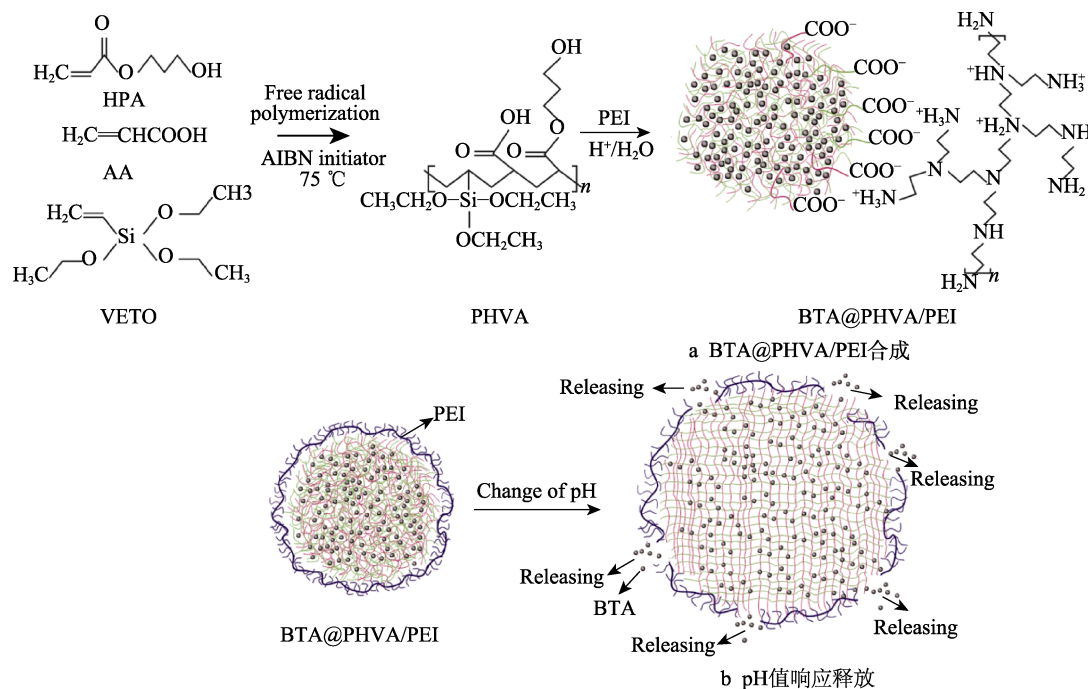


图 1 BTA@PHVA/PEI 的合成和 pH 值响应释放示意

Fig.1 Schematic representation of (a) the BTA@PHVA/PEI synthesis, and (b) self-releasing of BTA@PHVA/PEI responding to pH changes

1.3 BTA@PHVA/PEI 的表征测试

1) FT-IR 测试。采用带 ATR 附件的 FT-IR 光谱仪对所制备的凝胶进行表征, 扫描波数范围为 400~4000 cm⁻¹。

2) TGA/DSC 测试。氮气保护, 升温速率为 10 °C/min, 测试温度范围为 30~1000 °C。

3) SEM 测试。用导电胶带将 PHVA/PEI 粉末粘贴到样品台上, 充分干燥, 经喷金后, 利用 SEM 观察其微观结构。

4) 释放动力学测试。采用 UV-vis 光度计对 BTA@PHVA/PEI 的 pH 响应释放性能进行分析测试, 具体测试方法为: 25 °C 下, 先依据 HG/T 3519—2012 的方法绘制 BTA 的标准浓度曲线, 然后取 1.0 g BTA@PHVA/PEI 加入到 15 mL 3% NaCl 溶液中, 配制成悬浮液, 用 HCl 或 NaOH 溶液将悬浮液的 pH 值调节至设定值。再将悬浮液装入透析袋中, 透析袋浸泡到 60 mL 与袋内溶液 pH 值相同的 3% NaCl 溶液中, 每间隔一定时间取 1 mL 样品溶液。取样前先将溶液搅拌均匀, 与此同时添加相同体积的 NaCl 溶液

使得释放介质总体积不变。样品溶液用去离子水稀释 10 倍后, 在 259 nm 波长下测试其吸光度。根据样品吸光度计算 BTA 的质量浓度, 按式 (1) 计算 BTA 在不同时间点的累积释放量, 每个样品设 3 个平行对照。

$$CR_t = \frac{V_0 C_i + V \sum C_{i-1}}{m} \times 100\% \quad (1)$$

式中: CR_t 为 BTA 累积释放率, %; V_0 为释放溶液的体积, mL; C_i 为第 i 次取样中 BTA 的质量浓度, mg/L; V 为每次取样的体积, mL; m 为所取样品中装载的 BTA 的总质量, g。

1.4 智能涂层的制备

将 Q235 钢片样品依次用 800#、1500#、2000#、2500#和 3000#的砂纸逐级打磨成镜面, 用无水乙醇超声清洗除油, 再用大量的去离子水清洗, 冷风吹干备用。将 1.2 小节中制备的 BTA@PHVA/PEI 和醇酸树脂漆按一定的比例加入到研钵中, 经仔细研磨混合均匀后, 均匀涂覆到钢片表面, 然后在室温下干燥 24 h, 再置于真空干燥箱中于 40 °C 下干燥 48 h。经

测厚仪测试, 制备的涂层厚度约为 140 μm 。

1.5 智能涂层的表征测试

1) 电化学测试。采用电化学工作站在 25 $^{\circ}\text{C}$ 下进行 EIS 和 Tafel 极化曲线测试。工作电极是直径为 1.13 cm、高为 1 cm 的圆柱形 Q235 钢片, 除工作面外, 其余面用环氧树脂封装。按 1.4 小节所述方法在工作面上制备智能涂层, 测试前用小刀在涂层表面划出两条交叉的划痕。参比电极是配备有鲁金毛细管盐桥的甘汞电极 (SCE), 辅助电极是面积为 4 cm^2 的铂片电极, 电解质溶液为 100 mL 3% NaCl 溶液。先进行开路电位 (E_{ocp}) 扫描, 待工作电极在测试溶液中的 E_{ocp} 值稳定后, 再在 E_{ocp} 上施加 ± 10 mV 的正弦波信号进行 EIS 测试, 扫描频率范围为 $10^{-2} \sim 10^5$ Hz, 采用拟合软件对 EIS 数据进行解析。Tafel 极化曲线的扫描范围为 ± 250 mV (vs. E_{ocp}), 扫描速率为 1.0 mV/s。

2) 盐雾试验。采用 Y/Q-250 盐雾试验机进行加速腐蚀实验, 测试条件依据 ISO 9227: 2006, 将涂覆有智能防腐涂层的 Q235 钢片置于盐雾试验机中, 在 (35 ± 2) $^{\circ}\text{C}$ 下进行测试, 测试周期为 240 h。测试前, 用小刀在涂层表面划出两条呈十字交叉的划痕。

2 结果与讨论

2.1 FT-IR 分析

PHVA/PEI 和 BTA@PHVA/PEI 的红外光谱如图 2 所示。PHVA/PEI 和 BTA@PHVA/PEI 的红外光谱在 1047 cm^{-1} 和 927 cm^{-1} 处都出现了特征吸收峰, 这分别与 Si—O—Si 键的伸缩和弯曲振动有关。1714 cm^{-1} 附近的高强度尖峰来自于 AA 和 HPA 中 C=O 的伸缩振动。AA 和 HPA 中 C—OH 键的伸缩振动和面内弯曲振动峰分别出现在 1390 cm^{-1} 处和 1269 cm^{-1} 处。由于水凝胶分子中存在大量的 O—H 基团, 因此在 3205 cm^{-1} 附近出现了一系列的伸缩振动峰。在 2946 cm^{-1} 附近的强吸收是由凝胶分子中—CH、—CH₂

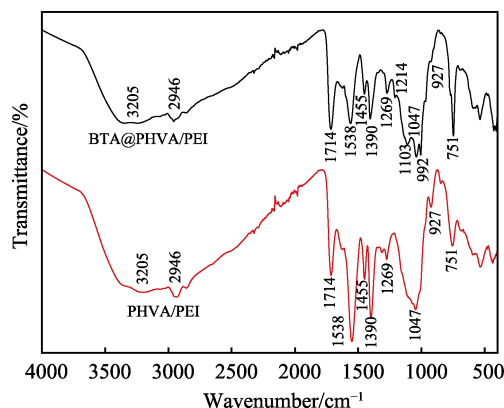


图 2 PHVA/PEI 和 BTA@PHVA/PEI 的红外光谱
Fig.2 FT-IR spectra of the as-prepared PHVA/PEI and BTA@PHVA/PEI

和—CH₃ 基团导致的。在 BTA@PHVA/PEI 的红外光谱中, 1455 cm^{-1} 和 1538 cm^{-1} 处的强吸收峰为 BTA 或 PEI 中 N—H 的伸缩振动吸收峰, 且与 PHVA/PEI 不同的是, 在 1103 cm^{-1} 附近出现了 BTA 分子中三唑环的振动吸收峰, 这表明 BTA 被成功地装载到了 PVAP/PEI 凝胶中。

2.2 TGA/DSC 分析

PHVA/PEI、BTA@PHVA/PEI、PHVA、PEI 和 BTA 的 TGA 及 DSC 分析结果如图 3 所示。由图 3a 可知, TGA 曲线可分为三个降解阶段。具体来看, 第 I 阶段出现在 28~150 $^{\circ}\text{C}$, PHVA/PEI 和 BTA@PHVA/PEI 分别出现了 4.7% 和 6.2% 的质量损失, 这主要是由凝胶中所含的水分或未挥发完的溶剂蒸发所导致的。第 II 阶段出现在 150~320 $^{\circ}\text{C}$, PHVA/PEI 和 BTA@PHVA/PEI 分别出现了 16.4% 和 26.5% 的质量损失。相较之下, 该阶段 BTA@PHVA/PEI 的质量损失率比 PHVA/PEI 高 10.1%。BTA 的熔点和沸点分别为 98.5 $^{\circ}\text{C}$ 和 204 $^{\circ}\text{C}$, 在 250 $^{\circ}\text{C}$ 时, 装载的 BTA 完全挥发或分解, 最大挥发速率出现在 177~213 $^{\circ}\text{C}$ 。因此, 该阶段 BTA@PHVA/PEI 较高的质量损失源于 BTA 的分解。这再次说明 BTA 被成功地装载到了 PHVA/PEI

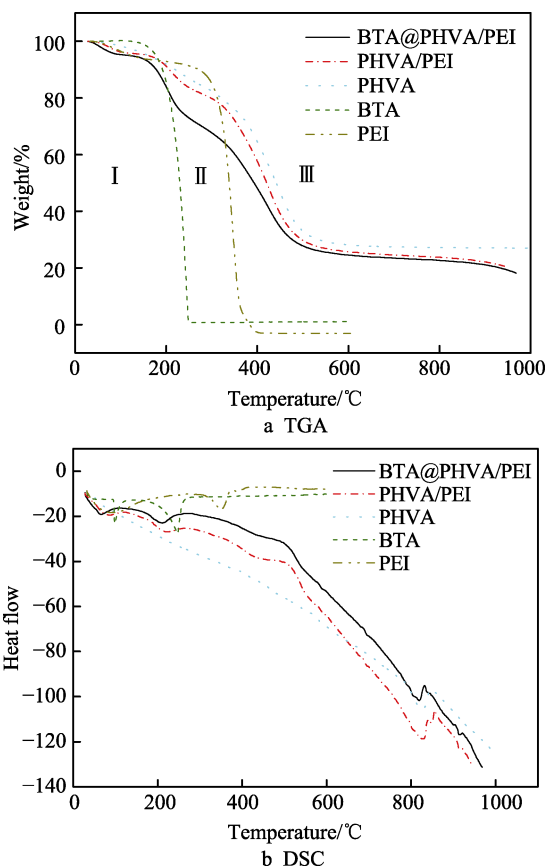


图 3 PHVA/PEI、BTA@PHVA/PEI、PHVA、PEI 和 BTA 的 TGA 及相应的 DSC 图

Fig.3 (a) TGA curves of PHVA/PEI, BTA@PHVA/PEI, PHVA, PEI and BTA, and (b) corresponding DSC spectra.

中, 且其装载量 (质量分数) 约为 10.1%。PEI 的挥发或分解温度在 280~400 °C 之间, 当温度升至 405 °C 时, PEI 完全挥发或分解。因此第 II 阶段除 BTA 挥发或分解外, PHVA/PEI 和 BTA@PHVA/PEI 的质量损失还与 PEI 的挥发有关。第 III 阶段出现在 320~900 °C, PHVA/PEI 和 BTA@PHVA/PEI 的质量损失分别达到 55.7% 和 44.2%, 这主要是由 PHVA/PEI 的有机链及其硅氧烷部分的分解、PEI 的挥发或分解所导致的。通过比较 PHVA 和 PHVA/PEI 的质量损失率, 可以估算出 PHVA/PEI 中 PEI 所占质量分数为 3.3%。

此外, PHVA/PEI、BTA@PHVA/PEI、PHVA、PEI 和 BTA 的 DSC 曲线变化趋势与 TGA 曲线相对应。PHVA/PEI、BTA@PHVA/PEI 和 PHVA 在 100 °C 左右均出现明显的吸热峰, 这个吸热峰与水分和溶剂挥发有关。PHVA/PEI 和 BTA@PHVA/PEI 在 200 °C 左右出现较大的吸热峰, 这是由 BTA 和 PEI 的挥发或分解所导致的。与 PHVA、PHVA/PEI 相比, BTA@PHVA/PEI 在 200 °C 左右出现的吸热峰更大, 这再一次证明了 BTA 分子被成功地装载到了 PHVA/PEI 中。PHVA/PEI、BTA@PHVA/PEI 和 PHVA 在 800 °C 左右出现的吸热峰与 PHVA 中聚硅氧烷链的分解有关。

综上所述, BTA@PHVA/PEI 在 150 °C 的环境温度下具有良好的热稳定性, 这表明 BTA@PHVA/PEI 能满足涂层的正常服役温度要求。此外, 通过以上分

析可以间接计算出装载在 BTA@PHVA/PEI 中的 BTA 的质量分数约为 10.1%, PHVA/PEI 中 PEI 的质量分数约为 3.3%。

2.3 PHVA/PEI 的 SEM 分析

真空干燥的 PHVA/PEI 粉末和冷冻干燥的 PHVA/PEI 粉末的 SEM 图像如图 4 所示。冷冻干燥的三个样品在干燥之前, 分别在 pH 为 2.0、7.0 和 11.0 的溶液中浸泡了 24 h。从图 4 可以发现, 不同方法制备的样品具有不同的外观形貌。图 4a 为真空干燥的 PHVA/PEI 粉末的 SEM 图片, 其外表面凹凸不平且粗糙, 正好可以提供保存水分和装载 BTA 的空间^[14]。由于真空干燥时水分的蒸发, 导致了 PHVA/PEI 表面出现了少量孔洞^[15]。然而, 在 pH=11.0 的溶液中浸泡 24 h 后再冷冻干燥的 PHVA/PEI 样品表面出现了大量的孔洞和褶皱 (见图 4b), 而在 pH 为 7.0 和 2.0 的溶液中浸泡后冷冻干燥的样品表面却没有出现大量的孔洞, 相对比较平坦和紧密 (见图 4c、d)。这是由于与中性和酸性条件下相比, PHVA/PEI 在碱性条件下会吸收更多的水分, 当通过冷冻干燥使水分升华后, 就会在凝胶表面留下大量的孔洞。在碱性条件下, 凝胶中—COOH 和—NH₂ 的离子化会产生大量的—COO⁻和—NH₃⁺, 而—COO⁻与—COO⁻之间及—NH₃⁺与—NH₃⁺之间产生的静电斥力会导致凝胶表面出现

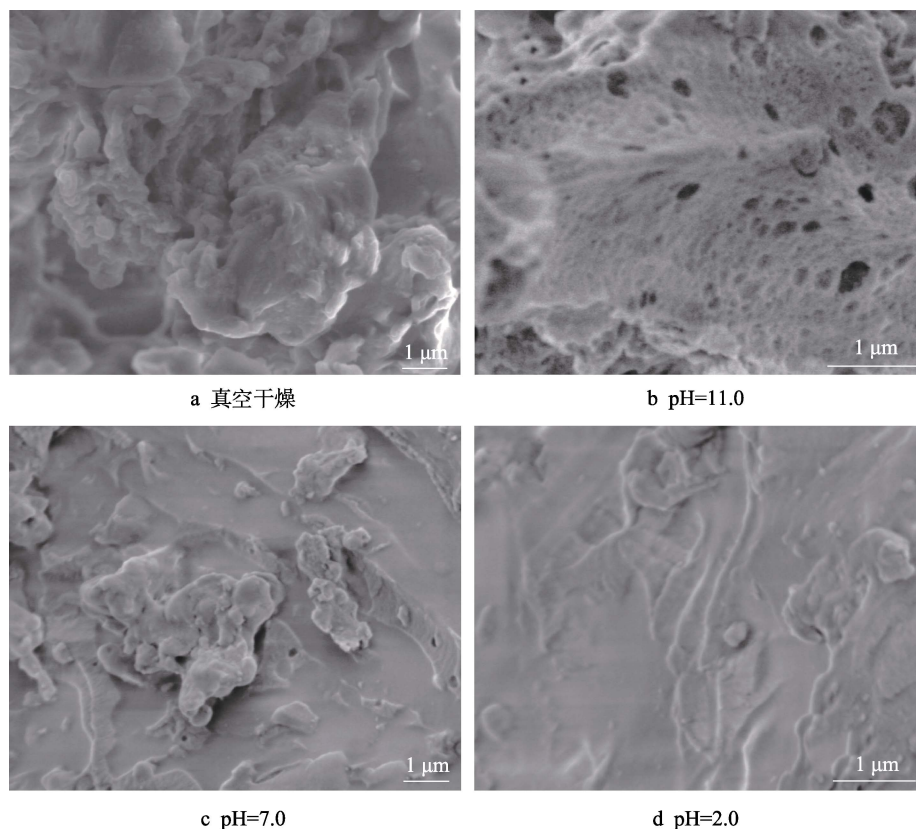


图 4 通过不同方法制备的 PHVA/PEI 凝胶的 SEM 形貌

Fig.4 SEM micrographs of the as-prepared PHVA/PEI by different methods: a) Vacuum drying; b) pH=11.0; c) pH=7.0; d) pH=2.0

大量的褶皱^[15]。与此同时,图4c比图4d中样品表面的孔洞和褶皱要适当多一点,这也说明PHVA/PEI在中性条件下比在酸性条件下具有更高的吸水率。

导致上述现象的原因可解释为:外界环境pH值的变化可导致PHVA/PEI中—COOH基团的电离程度变化,在酸性条件下,由于—COOH基团和—OH基团之间形成氢键,PHVA/PEI吸收的水分减少,但随着pH值的增加,—COOH基团开始离子化,聚合物链之间的氢键断裂,以及分子内同电荷离子之间的静电斥力增加,导致聚合物网络的膨胀^[15],从而导致PHVA/PEI吸收更多的水分,并具有更高的溶胀率。因此,在碱性条件下,PHVA/PEI比在酸性条件下有更多的水分升华,从而在表面留下了大量的孔洞。此外,在碱性条件下,PHVA/PEI凝胶内部大量的水分蒸发和强烈的静电排斥作用,使PHVA/PEI表面产生明显的褶皱,这也再次说明了PHVA/PEI具有显著的pH敏感性。

2.4 BTA@PHVA/PEI的控释性能研究

不同pH值条件下,BTA@PHVA/PEI中BTA分子的释放动力学曲线如图5所示。可以看出,PHVA/PEI可以有效控制BTA的释放,其释放速率随环境pH值的升高而加快。相同pH值条件下,BTA@PHVA/PEI的累积释放率随释放时间增加而增大。在pH值为2.0和5.0的溶液中,BTA的32h累积释放率分别为68.78%和71.18%。当溶液pH值上升至9.0和11.0时,BTA的32h累积释放率分别达到了76.34%和91.02%,明显高于pH值为2.0或5.0的酸性溶液中的累积释放率。当溶液pH值为7.0时,32h累积释放率为74.51%,介于酸性和碱性溶液之间。

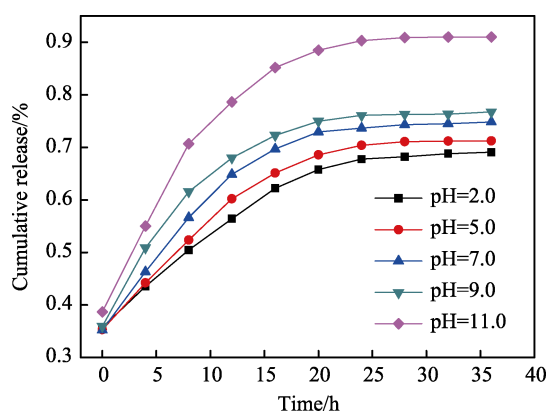


图5 不同pH值条件下BTA从BTA@PHVA/PEI的释放曲线
Fig.5 Release profiles of BTA from BTA@PHVA/PEI at different pH values

如图1b所示,导致上述结果的原因主要是由于PEI分子的电荷密度将随着pH值的增加而降低,pH值的上升将导致PEI支链收缩,进而导致其与PHVA凝胶分子之间的静电吸引力进一步减弱,被装载的

BTA分子将会被迅速释放出来^[16]。另一方面,随着pH值的增加,PHVA凝胶分子内部—COOH的离子化程度会明显增加,导致PHVA凝胶溶胀率增加,从而加速BTA分子的释放^[17]。

为了更进一步地研究BTA@PHVA/PEI的释放动力学过程,将BTA分子的释放数据通过式(2)的Ritger-peppas模型^[18]进行了拟合。

$$\frac{M_t}{M_\infty} = kt^n \quad (2)$$

式中: M_t/M_∞ 代表在t时刻BTA分子的累积释放率; k 是与BTA的迁移扩散过程有关的常数; n 为释放指数。当 $n < 0.5$ 时,说明该释放过程为Fickian扩散;当 $0.5 < n < 1$ 时,说明该释放过程为非Fickian扩散;当 $n = 1$ 时,说明该释放过程为零级动力学过程^[19]。通过计算,在pH值为2.0、5.0、7.0、9.0、11.0的条件下,其释放过程的 n 值分别为0.22、0.22、0.21、0.18、0.21,说明其释放动力学过程全部为Fickian扩散过程。

2.5 智能防腐涂层的性能评价

2.5.1 EIS结果分析

掺杂不同量BTA@PHVA/PEI的智能涂层电极在3.0% NaCl溶液中浸泡不同时间后的Nyquist图和Bode图见图6。为了对电化学阻抗谱数据进行量化分析,采用如图7所示的等效电路图分别对具有1、2个时间常数的阻抗谱数据进行了拟合。其中, R_s 、 R_c 、 R_{ct} 分别代表溶液内阻、涂层电阻和电荷转移电阻,常相位角元件 CPE_c 和 CPE_{dl} 分别代表涂层电容和双电层电容。

如图6a、b所示,对于醇酸树脂涂层来说,在刚浸泡时,其 R_c 值达到 $1391 \Omega \cdot \text{cm}^2$,具有一个最大相位角。这是涂层电极的典型容抗行为,说明此时醇酸树脂涂层还发挥着物理阻隔性能,能有效抑制基体的腐蚀。随着浸泡时间的增加,其 R_c 值逐步下降。当浸泡时间达到36h时, R_c 值下降至 $456 \Omega \cdot \text{cm}^2$,相较于刚浸泡时降低了 $935 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 。说明此时腐蚀介质已经通过涂层渗透至基体表面,腐蚀已经发生,涂层的防护性能几乎丧失。如图6c—h所示,对于智能涂层来说,在浸泡之初也观察到明显的容抗行为,这与醇酸树脂涂层没有明显的差异。当浸泡时间超过2h后,其 R_c 值反而开始上升。如掺杂有5% BTA@PHVA/PEI的智能涂层,其 R_c 值从浸泡之初的 $3055 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 先降低到 $2469 \Omega \cdot \text{cm}^2$,而当浸泡时间达到4h时,其 R_c 值反而升高至 $3369 \Omega \cdot \text{cm}^2$,当浸泡时间增加到24h时, R_c 值进一步增加至 $9632 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 。这是因为智能涂层中掺杂的BTA@PHVA/PEI释放出缓蚀剂BTA分子,并在钢表面形成吸附膜,封堵了腐蚀介质的渗透通道,抑制了腐蚀的进一步发展。掺杂10%和15% BTA@PHVA/PEI智能涂层电极的 R_c 值也表现出相同

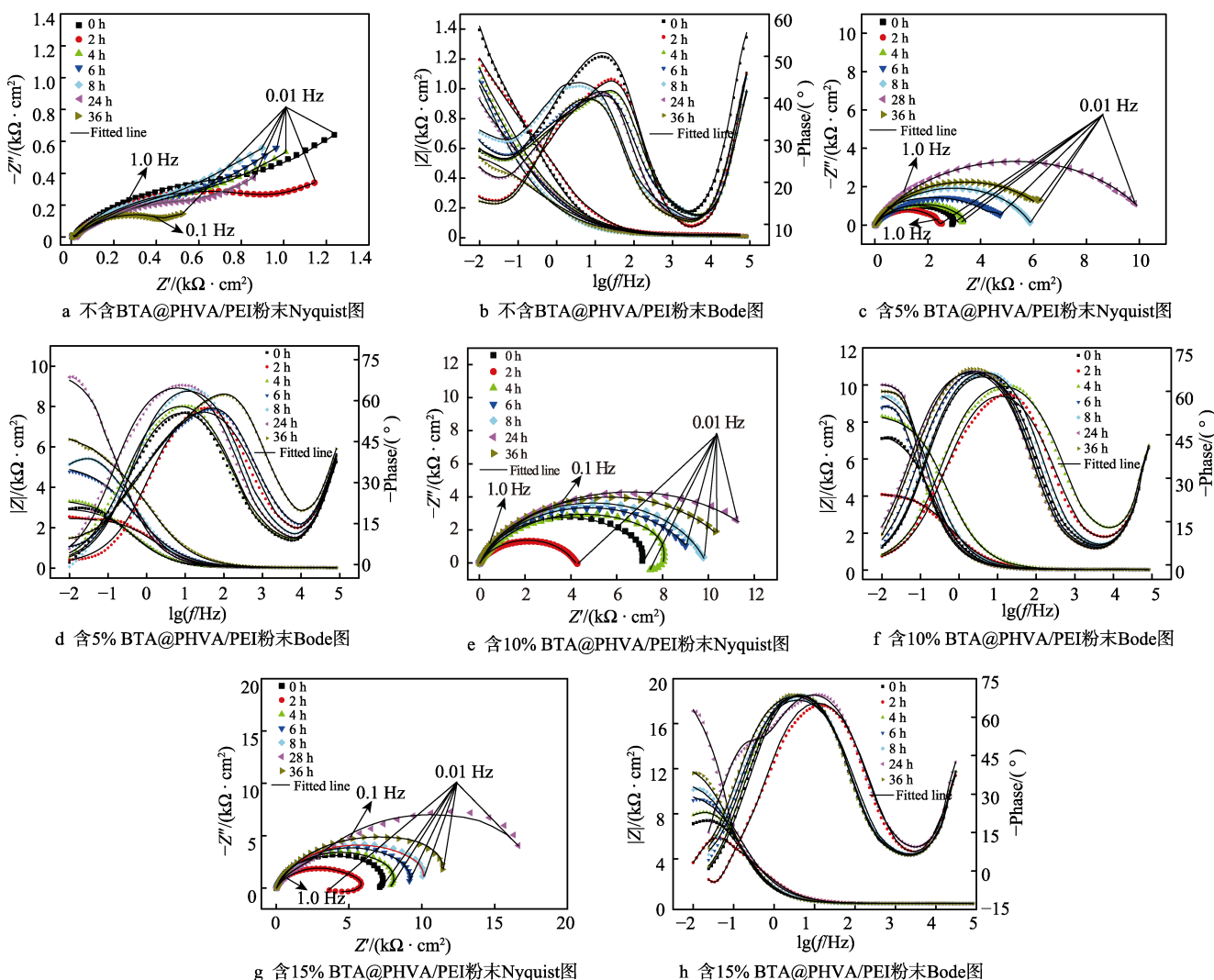


图 6 含不同量 BTA@PHVA/PEI 的涂层电极在 3.0% NaCl 溶液中的 Nyquist 图和 Bode 图

Fig.6 Nyquist (a, c, e, g) and Bode (b, d, f, h) plots measured on the steel WEs coated with the alkyd coatings doped with various contents of BTA@PHVA/PEI in 3.0% NaCl solution

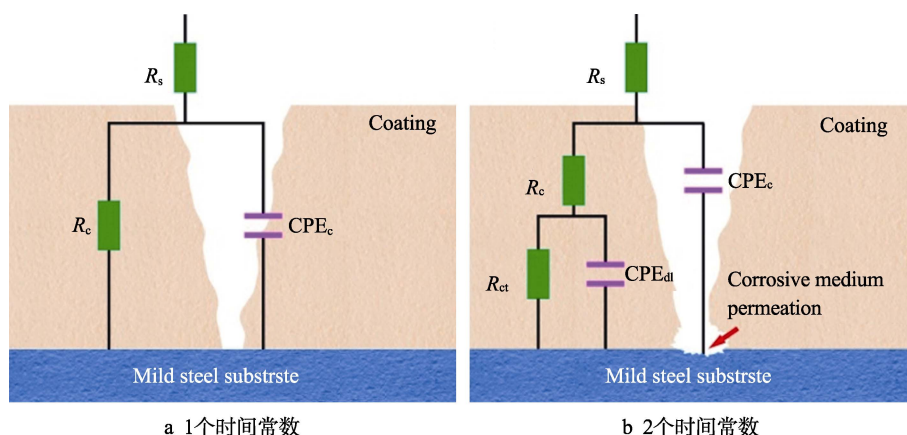


图 7 拟合等效电路

Fig.7 Fitting equivalent circuit diagrams: a) for one time constant; b) for two time constants

的变化趋势,不同的是,在相同的浸泡时间下,其 R_c 值更大,防腐性能较 5% 掺杂量的智能涂层进一步提升。

对图 6 所示的 EIS 数据进行拟合,所得结果见表 1。对于醇酸树脂涂层, R_{ct} 和 CPE_{dl} (CPE_{dl} -T) 随浸泡

时间的增加而不断减小,表明涂层在 NaCl 溶液中的防护性能持续下降。而对于掺杂 BTA@PHVA/PEI 的智能涂层来说,浸泡前 2 h, R_{ct} 和 CPE_{dl} 分别随浸泡时间的增加而降低和增加。当浸泡时间达到 4 h

后, R_{ct} 值和 CPE_{f-T} (CPE_{dl-T}) 值则分别随浸泡时间的增加而增加和减少。一般来说, R_{ct} 值表示基体腐蚀阻力的大小, R_{ct} 值越大, 表示腐蚀速率越小。空白涂层的 R_{ct} 值减小和 CPE_{f-T} (CPE_{dl-T}) 值增大, 则说明腐蚀介质逐步通过涂层向涂层/基体界面渗透, 涂层逐步降解失效, 防护能力下降。相较之下, 智能涂层的 R_{ct} 值和 CPE_{f-T} (CPE_{dl-T}) 值反而出现随着浸

泡时间的增加而分别增大和减小的现象。这是因为从 BTA@PHVA/PEI 中释放的 BTA 被吸附在 Q235 钢表面, 形成了一层防护膜, 该膜层相较水分子具有更低的介电常数, 可有效阻止基体的腐蚀。然而, 当电极的浸泡时间达到 36 h 时, 其 R_c (R_{ct}) 值开始减小, 说明涂层的腐蚀防护能力开始下降, 这是因为 BTA 的释放速率减小导致的。

表 1 拟合图 6 所示 EIS 谱所得参数
Tab.1 Parameters determined from fitting EIS data in Fig.6

Samples	Time/h	$R_s/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$R_c/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	CPE_c		CPE_{dl}		$R_{ct}/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$
				$CPE_{f-T}/(F \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{n-1})$	n	$CPE_{dl-T}/(F \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{n-1})$	n	
Alkyd coating	0	12.6	1391	7.11×10^{-4}	0.6340	—	—	—
	2	11.6	1271	5.42×10^{-4}	0.6079	—	—	—
	4	10.2	1134	1.13×10^{-3}	0.4743	3.10×10^{-3}	0.7556	696
	6	12.5	1096	1.63×10^{-3}	0.4576	3.60×10^{-3}	0.7526	573
	8	16.2	996	1.95×10^{-3}	0.4676	4.02×10^{-3}	0.6826	513
	24	16.4	833	2.15×10^{-3}	0.5027	4.61×10^{-3}	0.7068	459
	36	15.9	456	2.55×10^{-3}	0.5519	4.91×10^{-3}	0.6851	399
Coating doped with 5% BTA@PHVA/PEI	0	28.0	3055	2.48×10^{-4}	0.7265	—	—	—
	2	24.7	2469	1.98×10^{-4}	0.7317	—	—	—
	4	24.8	3369	2.08×10^{-4}	0.7196	3.82×10^{-4}	0.7913	970
	6	22.4	4565	1.62×10^{-4}	0.6756	1.22×10^{-4}	0.6929	1049
	8	23.9	5496	1.58×10^{-4}	0.7713	8.97×10^{-5}	0.6733	1676
	24	24.5	9632	1.20×10^{-4}	0.7684	6.31×10^{-5}	0.6975	3643
	36	19.4	6425	1.91×10^{-4}	0.7700	8.46×10^{-5}	0.6954	2157
Coating doped with 10% BTA@PHVA/PEI	0	33.5	7509	1.47×10^{-4}	0.8087	—	—	—
	2	32.5	4146	1.72×10^{-4}	0.7476	—	—	—
	4	31.8	8438	1.89×10^{-4}	0.7564	3.18×10^{-4}	0.7574	1791
	6	33.6	9226	1.53×10^{-4}	0.8090	2.21×10^{-4}	0.7285	2244
	8	33.1	9767	1.49×10^{-4}	0.8094	9.16×10^{-5}	0.7570	2332
	24	33.4	11942	1.18×10^{-4}	0.8008	6.17×10^{-5}	0.7586	5202
	36	34.2	10872	1.39×10^{-4}	0.8112	8.61×10^{-5}	0.7669	2918
Coating doped with 15% BTA@PHVA/PEI	0	33.1	7755	1.56×10^{-4}	0.8368	—	—	—
	2	25.4	5706	2.95×10^{-4}	0.8093	—	—	—
	4	34.6	8132	1.69×10^{-4}	0.8395	3.36×10^{-4}	0.7678	1702
	6	33.0	9159	1.47×10^{-4}	0.8291	1.31×10^{-4}	0.7805	1986
	8	31.4	10284	1.37×10^{-4}	0.8039	7.27×10^{-5}	0.7912	3050
	24	28.8	11976	1.30×10^{-4}	0.7322	5.18×10^{-5}	0.6179	5469
	36	31.2	9666	1.76×10^{-4}	0.8143	6.53×10^{-5}	0.6305	3105

BTA@PHVA/PEI 的掺杂对提高涂层的自修复防腐能力至关重要, 其主要原因推断如下: 一是 BTA@PHVA/PEI 与醇酸树脂具有良好的相容性, 且不影响涂层的物理阻隔性能; 二是碳钢的腐蚀将导致腐蚀区域的 pH 值上升, 刺激 BTA@PHVA/PEI 加速释放出 BTA, BTA 分子中氮杂环上的 N 原子含有孤对电子, 可以与 Fe 原子的空轨道形成配位键^[20], 从而在碳钢表面产生化学吸附而成膜, 抑制

腐蚀的扩展。

2.5.2 Tafel 极化曲线分析

采用 Tafel 极化曲线进一步研究了智能涂层的防腐性能。在 3.0% 的 NaCl 溶液中分别浸泡 0 h 和 24 h 后, 智能涂层电极的 Tafel 极化曲线如图 8 所示, 拟合所得相应的参数值见表 2, 其中 E_{corr} 表示自腐蚀电位, J_{corr} 表示腐蚀电流密度, β_a 和 β_c 分别表示 Tafel 曲线的阳极和阴极斜率。从图 8 中可以看出, 在刚开

始浸泡时,随着涂层中 BTA@PHVA/PEI 含量的增加,其腐蚀电流密度 J_{corr} 小幅减小,腐蚀电位小幅度向正方向移动,说明智能涂层较醇酸树脂涂层具有更好的耐腐蚀性能。在经过 24 h 的浸泡之后,醇酸树脂涂层的 J_{corr} 值大幅度增加,这说明腐蚀介质已经渗透到了电极表面,电极表面开始发生腐蚀。智能涂层的 J_{corr} 反而大幅度减小,且随着涂层中 BTA@PHVA/PEI

含量的增加,腐蚀电流密度反而减小。这再次说明智能防腐涂层在 NaCl 腐蚀介质中具有显著的自修复防腐性能,与 EIS 的研究结论一致。此外,如图 8b 所示,经过 24 h 浸泡后, E_{corr} 开始向负方向移动,而 Tafel 参数 β_c 随着 BTA@PHVA/PEI 含量的增加而增加,这说明智能涂层主要通过影响阴极析氢反应过程来阻止碳钢的腐蚀过程^[21]。

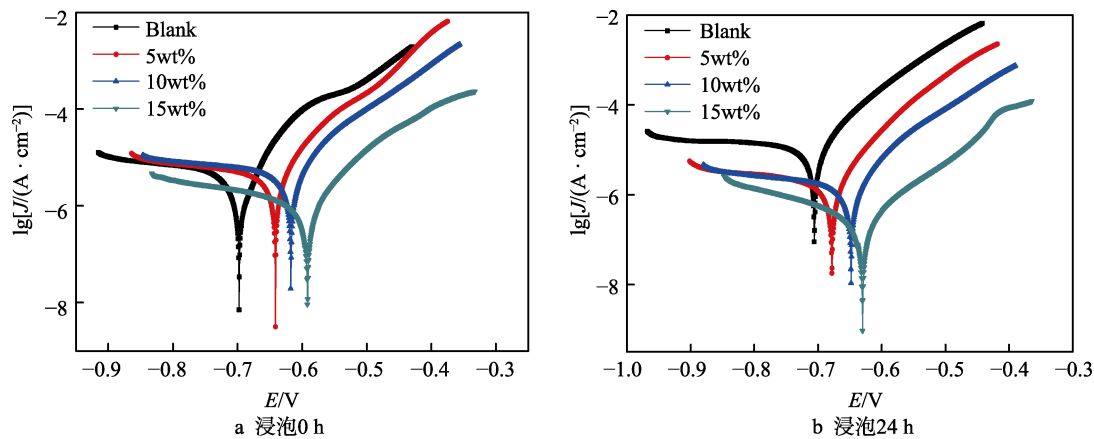


图 8 人工制造划痕的涂层电极在 3% NaCl 溶液中浸泡后的 Tafel 极化曲线

Fig.8 Tafel polarization curves for WEs coated with the smart coatings (with artificial scratches) doped with various contents of BTA@ PHVA/PEI after immersion in 3% NaCl solution: (a) Immersion for 0 hour; b) Immersion for 24 hours

表 2 拟合图 8 所示 Tafel 极化曲线所得参数
Tab.2 Tafel polarization parameters fitting from Fig.8

The doped content of the BTA@ PHVA/PEI	Immersion time/h	E_{corr}/V	$-\beta_c/(\text{mV} \cdot \text{dec}^{-1})$	$\beta_a/(\text{mV} \cdot \text{dec}^{-1})$	$J_{\text{corr}}/(\text{A} \cdot \text{cm}^{-2})$
0%	0	-0.709	78.61	31.25	3.28×10^{-6}
	24	-0.713	90.38	30.02	7.32×10^{-6}
5%	0	-0.651	93.94	30.35	3.19×10^{-6}
	24	-0.690	72.96	28.95	1.20×10^{-6}
10%	0	-0.624	77.83	28.44	2.92×10^{-6}
	24	-0.652	76.33	27.38	9.45×10^{-7}
15%	0	-0.592	55.10	24.68	2.80×10^{-6}
	24	-0.645	50.42	34.12	3.42×10^{-7}

2.5.3 盐雾实验结果分析

图 9a—d 为有划痕的不同涂层 Q235 钢片 240 h 中性盐雾加速腐蚀试验后的形貌,可以看出,醇酸树脂涂层钢片腐蚀严重,且钢片四周出现较多的气泡和腐蚀的痕迹。这是腐蚀介质通过涂层四周或者划痕处渗透至基体表面,导致钢片腐蚀的结果。掺杂有 BTA@PHVA/PEI 的智能涂层钢片腐蚀明显减轻,出现的腐蚀产物较少,且涂层/基体界面较少有气泡产生。相较之下, BTA@PHVA/PEI 质量分数为 10% 的涂层钢片表现出最好的耐腐蚀性能,在划痕区域产生的腐蚀产物和气泡最少。随着智能涂层中 BTA@PHVA/PEI 含量的增加,涂层的自修复防腐性能会有所增加。这是因为当腐蚀发生时,释放至腐蚀部位的 BTA 分子的量会随着智能涂层中 BTA@PHVA/PEI 掺

杂量的增加而增大,从而使得涂层的防腐能力增强。然而,当智能涂层中 BTA@PHVA/PEI 的掺杂量越大,涂层在浸泡过程中就越容易从基体剥离或产生气泡,从而使得腐蚀性介质更容易渗透至基体表面而导致腐蚀的发生。因此,当涂层中 BTA@PHVA/PEI 的质量分数达到 15% 时,其防腐性能反而下降。

图 9e—f 为有划痕的不同涂层 Q235 钢片 240 h 酸性盐雾加速腐蚀试验后的形貌,除了醇酸树脂涂层钢片相较中性盐雾试验遭受了稍微严重的腐蚀外,其余的涂层钢片所遭受的腐蚀程度与中性盐雾试验相差不大,智能涂层均遭受的腐蚀较小,特别是 BTA@PHVA/PEI 掺杂量为 10% 的智能涂层。这再一次表明了智能涂层较醇酸树脂涂层具有显著的防腐防护性能,且 BTA@PHVA/PEI 的最佳掺杂量应为 10%。

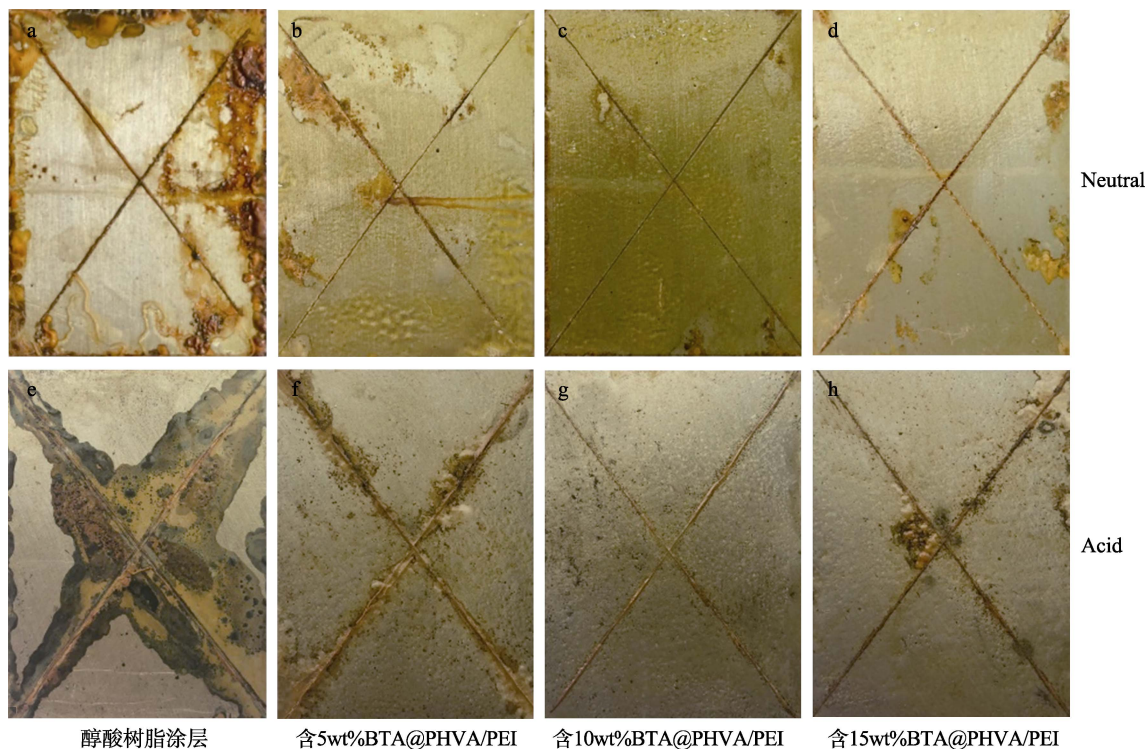


图9 不同涂层钢片 240 h 中性/酸性盐雾加速腐蚀试验后的外观

Fig.9 Alkyd resin coating (a, e) on the steel panels with different coatings after 240 h exposure in the neutral/acid salt spray tests, including smart coatings with (b, f) 5wt%, (c, g) 10wt% and (d, h) 15wt% BTA@PHVA/PEI

3 结论

1) 采用一步自由基聚合法制备了一种装载缓蚀剂 BTA 的 pH 敏感性杂化凝胶 BTA@PHVA/PEI, 合成工艺简单, 热稳定性好, 其 BTA 的装载量为 10.1%。BTA@PHVA/PEI 具有显著的 pH 敏感性, 其释放 BTA 分子的速率随环境 pH 值的增加而增大, 释放过程符合 Fickian 扩散定律。

2) 通过将 BTA@PHVA/PEI 掺杂到醇酸树脂中, 制备了一种 Q235 钢智能防腐涂层。BTA@PHVA/PEI 与醇酸树脂具有良好的相容性, 且其在醇酸树脂中的最佳掺杂量为 10%。智能防腐涂层对 Q235 钢表现出显著的自修复防腐性能, 其防腐机理可推测为因腐蚀发生而导致的腐蚀微区域 pH 值变化可刺激 BTA@PHVA/PEI 快速释放出 BTA, 释放的 BTA 分子吸附在 Q235 钢表面成膜而抑制基体的进一步腐蚀。该智能防腐涂层的制备为解决碳钢的腐蚀防护问题提供了新的途径, 也为其他金属材料的腐蚀防护提供了新的研究思路。

参考文献:

[1] GURTEN A A, KELES H, BAYOL E, et al. The effect of temperature and concentration on the inhibition of acid corrosion of carbon steel by newly synthesized Schiff base[J]. Journal of industrial and engineering chemistry, 2015, 27:

68-78.

- [2] ABU-THABIT N Y, HAMDY A S. Stimuli-responsive polyelectrolyte multilayers for fabrication of self-healing coatings—A review[J]. Surface & coatings technology, 2016, 303: 406-424.
- [3] ZHANG F, JU P, PAN M, et al. Self-healing mechanisms in smart protective coatings: A review[J]. Corrosion science, 2018, 144: 74-88.
- [4] DE GEEST B G, KOKER S D E, DEMEESTER J, et al. Pulsed in vitro release and in vivo behavior of exploding microcapsules[J]. Journal of controlled release, 2009, 135(3): 268-273.
- [5] MATSUDA T, JADHAV N, KASHI K B, et al. Self-healing ability and particle size effect of encapsulated cerium nitrate into pH sensitive microcapsules[J]. Progress in organic coatings, 2016, 90: 425-430.
- [6] WANG Y N, DONG C F, ZHANG D W, et al. Preparation and characterization of a chitosan-based low-pH-sensitive intelligent corrosion inhibitor[J]. International journal of minerals, metallurgy, and materials, 2015, 22(9): 998-1004.
- [7] ANDREEVA DV, FIX D, MOEHWALD H, et al. Self-healing anticorrosion coatings based on pH-sensitive polyelectrolyte/inhibitor sandwichlike nanostructures[J]. Advanced materials, 2008, 20(14): 2789-2794.
- [8] 苏日辉, 夏凌, 李攻科, 等. 智能水凝胶在分离分析中的应用研究进展[J]. 分析科学学报, 2019, 35(3): 377-384.
- SU Ri-hui, XIA Ling, LI Gong-ke, et al. Research progress on intelligent hydrogels in separation and analysis[J].

- Journal of analytical science, 2019, 35(3): 377-384.
- [9] CHEN J Y, CHEN X B, LI J L, et al. Electrospayed PLGA smart containers for active anti-corrosion coating on magnesium alloy AMLite[J]. Journal of materials chemistry A, 2014, 2(16): 5738-5743.
- [10] REN P, ZHANG D, DONG C, et al. Preparation and evaluation of intelligent corrosion inhibitor based on photocrosslinked pH-sensitive hydrogels[J]. Materials letters, 2015, 160: 480-483.
- [11] 龚涛, 廖列文. 智能水凝胶制备工艺最新研究进展[J]. 化工新型材料, 2014, 42(5): 241-244.
- GONG Tao, LIAO Lie-wen. New research progress of intelligent hydrogels synthesizing methods[J]. New chemical materials, 2014, 42(5): 241-244.
- [12] 刘壮, 谢锐, 巨晓洁, 等. 环境刺激响应型高强度智能水凝胶研究进展[J]. 化工进展, 2016, 35(6): 1812-1819.
- LIU Zhuang, XIE Rui, JU Xiao-jie, et al. Progress in stimuli-responsive smart hydrogels with high mechanical properties[J]. Chemical industry and engineering progress, 2016, 35(6): 1812-1819.
- [13] MONTEMOR M F. Functional and smart coatings for corrosion protection: A review of recent advances[J]. Surface and coatings technology, 2014, 258: 17-37.
- [14] BIANCHIA S E, ANGELIA V W, KELLEN C B S, et al. Evaluation of the solubility of the HPMC: PVA blends in biological fluids in vitro [J]. Materials research, 2011, 14(2): 166-171.
- [15] XIE R H, REN P G, HUI J, et al. Preparation and properties of graphene oxide-regenerated cellulose/polyvinyl alcohol hydrogel with pH-sensitive behavior[J]. Carbohydrate polymers, 2016, 138: 222-228.
- [16] LI G L, SCHENDERLEIN M, MEN Y J, et al. Monodisperse polymeric core-shell nanocontainers for organic self-Healing anticorrosion coatings[J]. Advanced materials interfaces, 2014, 1(1): 130019-130021.
- [17] ZHAO H, GAO J, LIU R, et al. Stimulus-responsiveness and methyl violet release behaviors of poly(NIPAAm-co-AA) hydrogels chemically crosslinked with beta-cyclodextrin polymer bearing methacrylates[J]. Carbohydrate research, 2016, 428: 79-86.
- [18] LIU C H, CHEN Y Q, CHEN J G, et al. Synthesis and characteristics of pH-sensitive semi-interpenetrating polymer network hydrogels based on konjac glucomannan and poly(aspartic acid) for in vitro drug delivery[J]. Carbohydrate polymers, 2010, 79: 500-506.
- [19] LYNCH I, DAWSON K A. Release of model compounds from "plum-pudding"-type gels composed of microgel particles randomly dispersed in a gel matrix[J]. Journal of physical chemistry B, 2004, 108(30): 10893-10898.
- [20] FENG Y, CHENG Y F. Inhibitive performance of benzotriazole for steel corrosion studied by electrochemical and AFM characterization[J]. Journal of materials engineering and performance, 2015, 24: 4997-5001.
- [21] DASAMI P M, PARAMESWARI K, CHITRA S. Corrosion inhibition of mild steel in 1M H₂SO₄ by thiadiazole Schiff bases[J]. Measurement, 2015, 69: 195-201.

(上接第 268 页)

- [16] YUAN Jie-yan, SONG Wen-jia, ZHOU Xin, et al. TaZr_{2.75}O₈ ceramics as a potential thermal barrier coating material for high-temperature applications[J]. Materials letters, 2019, 247: 82-85.
- [17] YANG Ting, MA Wen, MENG Xian-feng, et al. Deposition characteristics of CeO₂-Gd₂O₃ co-stabilized zirconia (CGZ) coating prepared by solution precursor plasma spray[J]. Surface & coatings technology, 2020, 381: 1-9.
- [18] 曹学强. 热障涂层材料[M]. 北京: 科学出版社, 2007.
- CAO Xue-qiang. Thermal barrier coating materials[M]. Beijing: Science Press, 2007.
- [19] CAO Xue-qiang, VASSEN R, FISCHER W, et al. Lanthanum cerium oxide as a thermal barrier coating material for high temperature applications[J]. Advanced materials, 2003, 15(17): 1438-1442.
- [20] 王毅, 冯贝贝, 贾强, 等. 溶液前驱体等离子喷涂铈酸镧热障涂层的制备及热震性能[J]. 北京工业大学学报, 2019(8): 793-799.
- WANG Yi, FENG Bei-bei, JIA Qiang, et al. Preparation and thermal shock performance of solution precursor plasma spraying La₂Ce₂O₇ thermal barrier[J]. Journal of Beijing University of Technology, 2019, 45(8): 793-799.
- [21] MA Wen, GONG Sheng-kai, LI He-fei, et al. Novel thermal barrier coatings based on La₂Ce₂O₇/8YSZ double-ceramic-layer systems deposited by electron beam physical vapor deposition[J]. Surface and coatings technology, 2008, 202(12): 2704-2708.
- [22] CAPIO P, DSLVSDOR M D, BORRELL A, et al. Thermal behaviour of multilayer and functionally-graded YSZ/ Gd₂Zr₂O₇ coatings[J]. Ceramics international, 2017, 43(5): 4048-4054.
- [23] KANG Yong-xia, BAI Yu, FAN Wei, et al. Thermal cycling performance of La₂Ce₂O₇/50vol.% YSZ composite thermal barrier coating with CMAS corrosion[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2018, 38: 2851-2862.
- [24] GAO Li-hua, GUO Hong-bo, GONG Sheng-kai, et al. Plasma-sprayed La₂Ce₂O₇ thermal barrier coatings against calcium-magnesium-alumina-silicate penetration[J]. Journal of European Ceramic Society, 2014, 34: 2553-2561.
- [25] LIU Kun, BAI Yu, LI Jia-rong, et al. Structure-property relationship and design of plasma-sprayed La₂Ce₂O₇/8YSZ composite coatings for gas turbine blades[J]. Ceramics international, 2018, 44(12): 13662-13673.
- [26] BAI Yu, FAN Wei, LIU Kun, et al. Gradient La₂Ce₂O₇/YSZ thermal barrier coatings tailored by synchronous dual powder feeding system[J]. Material letters, 2018, 219: 55-58.