

不同温度对环氧涂层形状记忆效应和防护性能的影响

陆忠海¹, 张伦武², 李传鹏¹, 于金光¹, 刘杰¹

(1.烟台大学 化学化工学院, 山东 烟台 264005;

2.西南技术工程研究所 国防科技工业自然环境试验研究中心, 重庆 400039)

摘要: **目的** 研究不同温度对环氧涂层形状记忆效应和防护性能的影响。**方法** 将等物质的量的双酚 A 二缩水甘油醚、新戊二醇二缩水甘油醚和 D230 固化剂进行混合, 以制备自修复防腐涂层。利用傅里叶变换红外光谱仪 (FTIR) 和附着力测试仪测试了环氧涂层的化学结构和力学性能, 并对不同温度下环氧涂层的形状回复率进行测量, 以表征其形状记忆性能。通过电化学阻抗谱 (EIS) 技术表征了环氧涂层的电化学性能, 并通过电子数码显微镜记录划痕涂层的微观形貌演变。**结果** 不同温度下具有自修复功能的防腐涂层, 在红外光谱图中的主要特征峰和相对强度与未加热的环氧涂层基本一致, 并且不同温度下环氧涂层的粘结强度均超过了 13 MPa。随着加热温度的升高, 环氧涂层的回复率先快速增大后缓慢增加, 阻抗模值则先增大后减小, 划痕宽度则先减小后基本不变。在相同的浸泡时间里, 经 70 °C 加热后的环氧涂层的阻抗值均明显高于未加热的阻抗值。**结论** 在一定的温度范围内, 自修复防腐涂层未发生降解反应, 并具有优异的附着力性能。升高温度使分子链段的运动增强, 从而提高了环氧涂层的自修复效能, 而加热温度过高时, 涂层的自修复性能并未进一步增强, 因此得出环氧涂层形状记忆效应的最佳响应温度为 70 °C。环氧涂层在 70 °C 加热后已触发其形状记忆效应, 使得划痕宽度显著变窄, 极大提升了划痕涂层的防护性能。

关键词: 环氧涂层; 形状记忆效应; 温度; 自修复; EIS

中图分类号: TG174.46 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2021)01-0357-09

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2021.01.032

Effect of Different Temperatures on Shape Memory Effect and Protective Performance of Epoxy Coating

LU Zhong-hai¹, ZHANG Lun-wu², LI Chuan-peng¹, YU Jin-guang¹, LIU Jie¹

(1.School of Chemistry and Chemical Engineering, Yantai University, Yantai 264005, China;

2.Weathering Test and Research Center of Science Technology and Industry for National Defense,
Southwest Technology and Engineering Research Institute, Chongqing 400039, China)

收稿日期: 2020-03-04; 修订日期: 2020-05-19

Received: 2020-03-04; Revised: 2020-05-19

基金项目: 国家自然科学基金 (51971192、51901096); 烟台市科技计划项目 (2019XDHZ086)

Fund: Supported by the National Natural Science Foundation of China (51971192 & 51901096); Science and Technology Plan Project of Yantai City (2019XDHZ086)

作者简介: 陆忠海 (1996—), 男, 硕士, 主要研究方向为海洋腐蚀与防护。

Biography: LU Zhong-hai (1996—), Male, Master, Research focus: marine corrosion and protection.

通讯作者: 刘杰 (1983—), 男, 博士, 副教授, 主要研究方向为海洋腐蚀与防护。邮箱: liujie6573@163.com

Corresponding author: LIU Jie (1983—), Male, Doctor, Associate professor, Research focus: marine corrosion and protection. E-mail: liujie6573@163.com

引文格式: 陆忠海, 张伦武, 李传鹏, 等. 不同温度对环氧涂层形状记忆效应和防护性能的影响[J]. 表面技术, 2021, 50(1): 357-365.

LU Zhong-hai, ZHANG Lun-wu, LI Chuan-peng, et al. Effect of different temperatures on shape memory effect and protective performance of epoxy coating[J]. Surface technology, 2021, 50(1): 357-365.

ABSTRACT: The work aims to study the effect of different temperatures on the shape memory effect and protective performance of epoxy coating. Self-healing anticorrosive coating was prepared by mixing equimolar bisphenol A diglycidyl ether, neopentyl glycol diglycidyl ether and D230 curing agent. The chemical structure and mechanical properties of the epoxy coating were characterized by Fourier infrared transform spectroscopy (FTIR) and adhesion tester. The shape recovery rate of the epoxy coating at different temperatures was measured to characterize its shape memory performance. Electrochemical impedance spectroscopy (EIS) technique was used to characterize the electrochemical performance of the epoxy coating, and micro-morphological evolutions of scratched coating were recorded by an electronic digital microscope. The main characteristic peaks and relative intensity of the anti-corrosion coating with self-healing function at different temperatures in the infrared spectrum were basically the same as those of the unheated epoxy coating, and the adhesion strength of the epoxy coating at different temperatures all exceeded 13 MPa. As the heating temperatures increased, the recovery rate of the epoxy coating first increased rapidly and then increased slowly. Meanwhile, the impedance modulus first increased and then decreased, and the scratch width first decreased and then basically did not change. The impedance value of the epoxy coating after heating at 70 °C was always significantly higher than that of the unheated epoxy coating in the same immersion time. Within a certain temperature range, the self-healing anticorrosive coating has no degradation reaction, and it has excellent adhesion performance. Increasing temperature enhances the movement trend of molecular chains, and improves the self-healing performance of the epoxy coating. When the heating temperature is very high, the self-healing performance of the coating is not further enhanced. Therefore, the optimal response temperature for obtaining the shape memory effect of the epoxy coating is 70 °C. Triggering the shape memory effect of the epoxy coating after it is heated to 70 °C can significantly narrow the width of the scratches and greatly improve the protective performance of the scratched coating.

KEY WORDS: epoxy coating; shape memory effect; temperatures; self-healing; EIS

金属材料在苛刻的海洋腐蚀环境中会引发严重的腐蚀,这对其服役安全性造成了巨大威胁。有机涂层由于能够在金属表面和执行其功能的腐蚀环境之间起物理屏障作用,而被广泛地用于保护金属^[1-4]。而有机涂层在服役中会受各种外界环境的侵害,极易造成涂层破损和开裂。而具有响应形式简单、高弹性、转变温度可调和响应速度快等优点的热致型形状记忆聚合物,可用于制备新型的自修复防腐涂层^[5-7]。此外,具有形状记忆功能的聚合物均具有“固定相”和“可逆相”两相结构,其中固定相可使聚合物保持其固有形状,而可逆相可随着外界环境(如温度)的刺激而发生软化和硬化的可逆变化。Terry 等人^[8-10]开发了一系列具有形状记忆功能的聚己内酯(PCL)-聚氨酯涂层,用于防止金属腐蚀。当加热到 PCL 的熔融转变温度(T_m)以上时,会使 PCL 链段软化并触发形状记忆效应,而由温度引起的划痕闭合可恢复其涂层的防护性能。Wang 等人^[11]开发出了基于包含巴西棕榈蜡微粒为愈合剂的形状记忆复合(SMC)涂层。经过两步修复过程,首先将划痕 SMC 涂层在 65 °C 加热激活形状记忆效应以闭合裂纹,然后在 90 °C 加热熔化巴西棕榈蜡以密封裂纹。

国内外关于涂层形状记忆效应的研究,大多以调整环氧树脂与固化剂的配比、固化剂的种类等方法来改变涂层的玻璃化转变温度(T_g)^[12-15]。由于温度是触发其热致型形状记忆效应极其重要的一个因素,而目前对于不同温度下环氧涂层形状记忆性能的研究相对较少,因此研究不同温度对环氧涂层形状记忆效

应和防护性能的影响具有重要的价值。龚明等人^[6]研究了不同温度下不同固化程度环氧树脂的形状记忆性能,发现样品的形状记忆效应随温度的升高有所增强,这与升高温度样品吸收能量后的自由体积增大有关。魏洪秋^[16]采用单边切口梁弯曲法研究了温度对形状记忆聚合物材料修复性能的影响,发现加热有利于改善材料的自修复性能,而温度过高会导致材料发生老化现象。这些研究主要集中在探讨温度对材料自修复效率的影响,而对于材料在不同温度下的化学结构变化、力学性能和电化学性能等方面很少被研究。环氧树脂本身只是未交联的热塑性线性结构,主链中存在着醚氧基团的杂链聚合物,其环氧基团在一定条件下开环聚合,并进一步交联固化,才具有实用价值^[17]。因此,在对环氧型胺固化涂层自修复功能设计过程中,存在环氧树脂中的环氧基能否与胺基上的活泼氢完全反应固化、环氧树脂黏度较高和流动差等问题,这在一定程度上限制了自修复环氧涂层的应用。

文中以制备的自修复防腐涂层为研究对象,从化学结构变化、力学性能和电化学性能等方面,综合分析了不同温度对涂层形状记忆效应和防护性能的影响,以获得环氧涂层形状记忆效应的最佳响应温度。

1 实验

1.1 实验过程

将 Q235 碳钢(80 mm×60 mm×2 mm)作为涂层的金属基体,首先用 240#水磨砂纸在金属表面进行打

磨,其次用乙醇清洗,在丙酮中脱脂。为了制备自修复涂层,将等物质的量的双酚 A 二缩水甘油醚 (BADGE)、聚醚胺 D230 固化剂和新戊二醇二缩水甘油醚 (NGDE) 通过机械搅拌混合,直到获得澄清的溶液。使用涂布器将混合物均匀涂覆到碳钢基体上,并在 50 °C 下固化 24 h。待涂层完全固化后,使用 AR-932 测厚仪 (连云港金升科技有限公司) 测量涂层厚度约为 (50±5) μm,然后用手术刀片在涂层表面进行划痕,后对划痕涂层进行加热以实现环氧涂层形状记忆效应。

1.2 固化机理

本文中的固化反应机理为:胺基上的活泼氢对环氧树脂中的环氧基团进行攻击,发生反应使之开环^[17]。理论上胺基上的每个活泼氢都会与环氧树脂反应,即胺上的环氧官能团和活性氢官能团的总量保持相等^[18]。相应的聚醚胺 D230 固化环氧树脂机理如图 1 所示,固化过程中由固化剂中的 N 与环氧基中的 C 相连。而本实验中 NGDE 的加入在一定程度上起到增加流动性和减小反应体系黏度的功能^[19]。此外,BADGE、聚醚胺 D230 和 NGDE 的化学结构如图 2 所示。

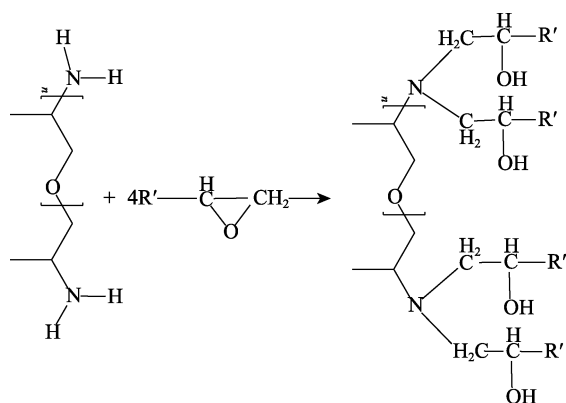


图 1 聚醚胺 D230 固化环氧树脂机理

Fig.1 Curing mechanism of polyether amine D230 epoxy resin

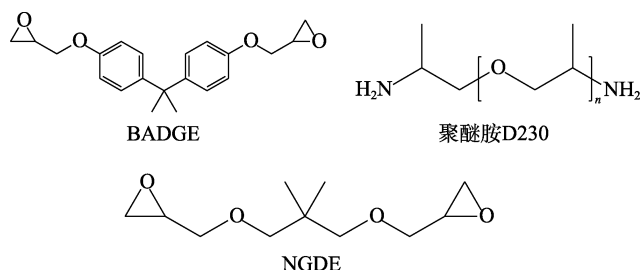


图 2 环氧成分的化学结构

Fig.2 Chemical structures of epoxy components

1.3 测试表征

1) 玻璃化转变温度测试。利用差示扫描量热仪 DSC-200 (德国 Netzsch 公司) 在氮气下测试环氧涂层的 T_g 。升温速率为 5 °C/min,温度范围为 -10~110 °C。

2) 红外光谱测试。使用 Frontier 型 (PerkinElmer, 美国) 傅里叶变换红外光谱仪测试了环氧涂层的化学结构,其设定扫描次数为 32 次,扫描范围为 600~4000 cm^{-1} ,实际分辨率为 4 cm^{-1} 。

3) 附着力测试。根据 ASTM D4541-02 的相关标准,采用拉拔式附着力测试仪 (美国 DeFelsko 仪器公司) 对环氧涂层的附着力进行测试。选取五个平行样品进行测量,取平均值。拉拔柱的直径为 20 mm。

4) 形状记忆性能测试。将成膜后的环氧涂层裁剪成细条,长度标记为 L_0 。将试样放置于 70 °C 水浴锅 6 s 后立即取出,在外力作用下将试样拉伸至最长长度 L_1 后浸入冷水中,并维持此外力作用 2 min,以保持该长度不变。再将试样加热至不同温度并记录试样最终长度 L_2 ,回复率的计算公式为:

$$R = \frac{L_1 - L_2}{L_1 - L_0} \times 100\% \quad (1)$$

5) 电化学测试。EIS 测试用 CS310 电化学测试系统 (武汉科斯特仪器股份有限公司) 在 $10^5 \sim 10^{-2}$ Hz 频率范围内进行测试,施加的电压幅值为 20 mV,电解液为 3.5% NaCl 溶液,铂铈丝和饱和甘汞电极 (SCE) 分别充当对电极和参比电极。EIS 数据由 ZSimpWin 3.60 软件分析拟合,在动电位极化曲线测量时,扫描范围为 -0.25~0.25 V,扫描速度为 0.3 mV/s。

6) 微观形貌测试。采用 KH-8700 3D 数码显微镜 (Questar, 美国) 记录划痕涂层的微观形貌特征。

2 结果与讨论

2.1 差示扫描量热法 (DSC) 分析

由于热致型形状记忆材料均具有两相结构,即保持成型制品形状的固定相和随温度变化会发软化、硬化可逆变化的可逆相,并且热致型形状记忆效应的发生与其 T_g 密切相关,因此对具有形状记忆效应的环氧涂层的 T_g 测试极其关键。制备后的环氧涂层 DSC 曲线如图 3 所示,由图 3 可知,环氧涂层的 T_g 为 38 °C。因此,后续将研究不同温度 (30、50、70、90 °C)

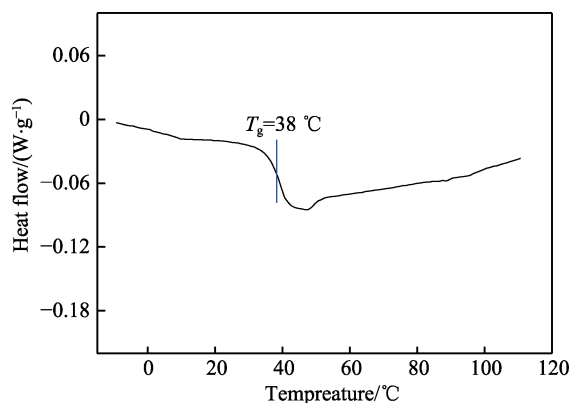


图 3 环氧涂层的 DSC 曲线

Fig.3 DSC curves of epoxy coating

对环氧涂层自修复性能的影响。

2.2 不同温度下环氧涂层的红外光谱 (FTIR) 分析

图 4 为不同温度下环氧涂层的红外光谱图。在未加热涂层中, 3034 cm^{-1} 对应着苯环不饱和碳上的 C—H 的伸缩振动峰, 1609 cm^{-1} 为苯环 C=C 的伸缩振动吸收峰, 1518 cm^{-1} 处对应着 C—N 的弯曲振动吸收峰^[20], 832 cm^{-1} 处对应着苯环对二取代的 C—H 面外振动吸收峰, 736 cm^{-1} 和 768 cm^{-1} 为 O—H 面外弯曲振动吸

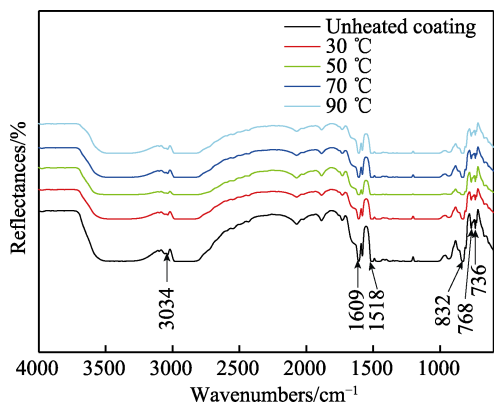


图 4 不同温度下环氧涂层的红外光谱图
Fig.4 FTIR of epoxy coating at different temperatures

收峰。同时, 在红外光谱图中并未出现代表固化剂 D230 中胺基的伸缩振动峰和代表环氧树脂的环氧基团吸收峰, 说明 D230 具有使环氧树脂开环的化学活性, 胺基与环氧基团两者之间发生固化反应^[21-24]。此外, 经不同温度加热后(分别为 30 、 50 、 70 、 $90\text{ }^{\circ}\text{C}$), 环氧涂层在红外光谱图中的主要特征峰与相对强度与未加热的环氧涂层基本一致, 说明不同温度下环氧涂层的化学结构没有发生变化, 未发生涂层的降解反应。

2.3 不同温度下环氧涂层的附着力分析

不同温度下环氧涂层对碳钢的附着形貌如图 5 所示, 相应的附着力大小列于表 1 中。测得不同温度下环氧涂层的粘结强度均超过了 13 MPa , 发生了胶层破坏, 这说明制备的环氧涂层有着优异的附着力性能, 同时不同温度对环氧涂层附着力性能的影响较小。

表 1 不同温度下环氧涂层对碳钢的附着力大小
Fig.1 The adhesion of epoxy coating to carbon steel at different temperatures

MPa				
Unheated	$30\text{ }^{\circ}\text{C}$	$50\text{ }^{\circ}\text{C}$	$70\text{ }^{\circ}\text{C}$	$90\text{ }^{\circ}\text{C}$
14.32	13.87	14.83	15.12	14.59

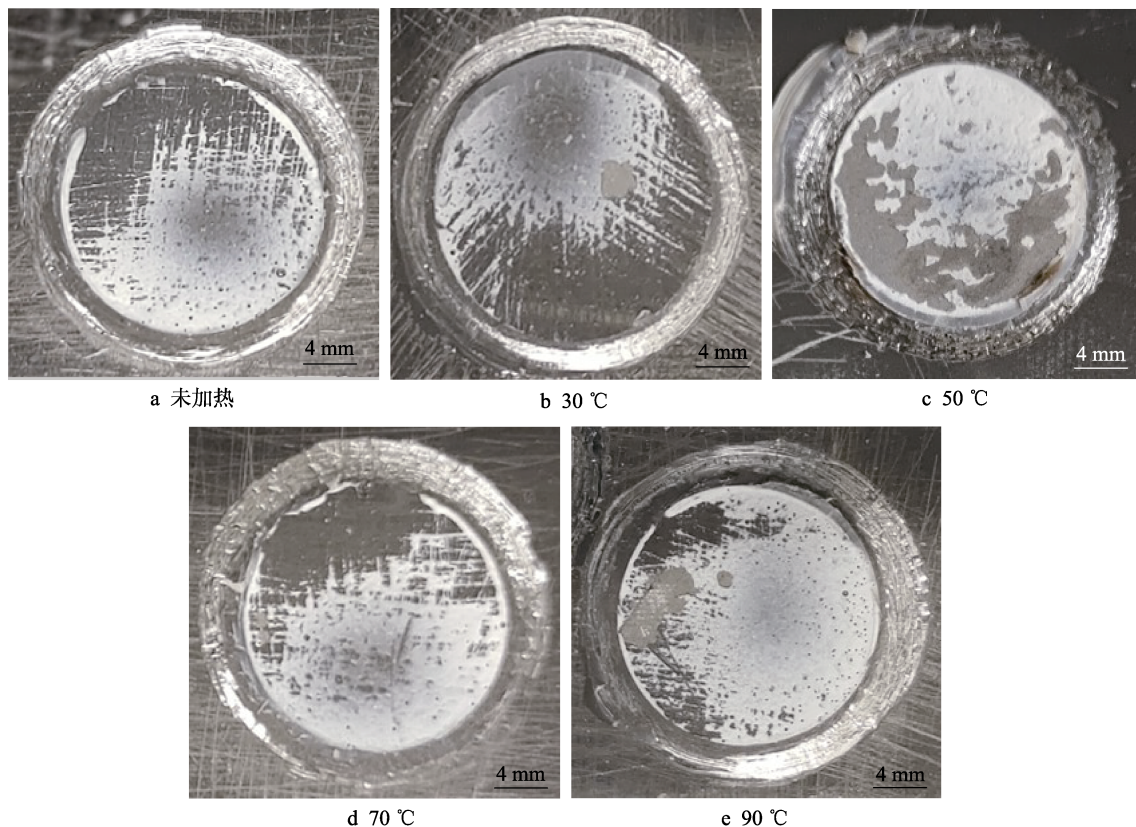


图 5 不同温度下环氧涂层对碳钢的附着形貌
Fig.5 Morphology pictures of adhesion of epoxy coating to carbon steel at different temperatures

2.4 不同温度下环氧涂层的形状回复率分析

热致型形状记忆效应主要是依靠分子链的固定相存储形状变化,可逆相驱动形状回复记忆和恢复形状变化,以及分子链中的交联点来固化初始形状^[25]。不同温度下环氧涂层的回复率如图 6 所示,由图 6 可知,环氧涂层的形状回复率随加热温度的增大均有所上升。加热温度为 30 °C 时,环氧涂层的形状回复率仅为 35.7%,说明加热温度较低时,环氧涂层虽已吸收一定能量,有运动趋势,但仍未能克服链段范德华力。当加热温度分别升至 50、70、90 °C 时,对应的回复率分别为 93.7%、96.6%、98%,说明样品的回复率随加热温度的进一步升高均表现出缓慢增加的趋势。这是因为随着温度的升高,环氧涂层的加热温度超过其 T_g 后,吸收能量后模量减小,固定相冻结链段应力持续释放,使得环氧涂层的回复率升高^[6]。

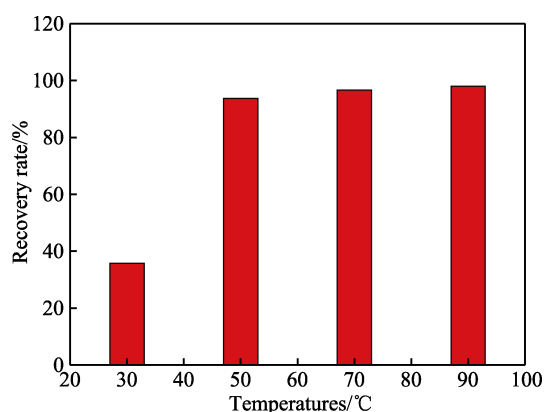


图 6 不同温度下环氧涂层的回复率

Fig.6 Recovery rates of epoxy coating at different temperatures

2.5 不同温度下划痕涂层的极化曲线分析

图 7 为不同温度下划痕涂层自修复前后的极化曲线。由图 7 可知,经不同温度加热后涂层的自腐蚀电位 (E_{corr}) 与未加热涂层相比均发生正移,并且对

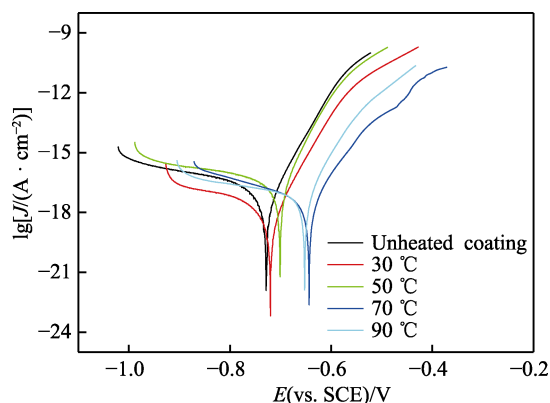


图 7 不同温度下划痕涂层自修复前后的极化曲线

Fig.7 Polarization curves of scratched coating before and after self-healing process at different temperatures

应的自腐蚀电流 (I_{corr}) 均小于未加热涂层的 I_{corr} , 这说明经不同温度加热后的划痕涂层由于触发其形状记忆效应,对划痕起到一定的修复作用。升高温度(分别为 30、50、70 °C),环氧涂层的 E_{corr} 逐渐发生正移, I_{corr} 逐渐较小,这说明升高温度增强了分子链段的运动,使得分子链段相互扩散,对划痕起到更好的修复作用,这是因为加热温度高于 T_g 时,可逆相的热运动加剧,材料的结晶区熔化,材料发生了形变。而当加热温度为 90 °C 时, E_{corr} 负移, I_{corr} 增大,这说明对应的热致型形状记忆效应并未随加热温度的进一步升高有所增强。

2.6 不同温度下环氧涂层的电化学阻抗谱分析

EIS 测量可以有效地监测划痕涂层的自修复过程,其修复效果及耐腐蚀性能可通过阻抗变化来衡量^[26-29]。图 8 为不同温度下划痕涂层自修复前后的阻抗模值。由图 8 可知,经不同温度加热后环氧涂层的阻抗模值均明显大于未加热(25 °C)时的阻抗模值,说明不同温度加热后对划痕涂层具有一定的修复效果。当加热温度(30 °C)低于环氧涂层的 T_g 时,样品虽已吸收一定能量且有运动趋势,但仍无法克服链段的范德华力,此时材料处于玻璃态,形状记忆聚合物分子只发生了一些键长键角的改变^[16]。当加热温度分别提高到 50 °C 和 70 °C 时,阻抗模值进一步提高,说明升高温度增强了环氧涂层的自修复性能。其原因是升高温度使材料发生玻璃化转变而处于高弹态,样品吸收能量后模量降低,固定相冻结链段应力持续释放,此时位于划痕处的分子链段由于运动能力增强而发生相互扩散,使得划痕得到了更好的修复^[6,16]。当加热温度为 90 °C 时,环氧涂层的阻抗值反而减小,其修复效果反而降低,这说明环氧涂层的自修复性能并未随温度的进一步升高有所增强。

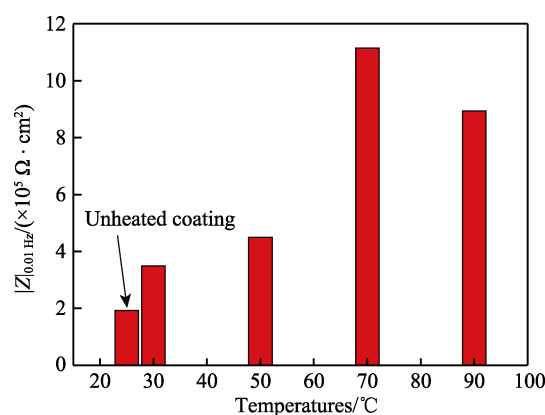


图 8 不同温度下划痕涂层自修复前后的阻抗模值

Fig.8 Impedance modulus of scratched coating before and after self-healing process at different temperatures

2.7 不同温度下划痕涂层的微观形貌分析

图9为不同温度下划痕涂层自修复前后的微观形貌。由图9a可知,原始划痕呈现出V形形貌,这是由于环氧涂层的塑性变形所致^[11]。原始划痕宽度为55 μm ,划痕底部的发亮表明涂层已被切穿,金属基体已暴露。经不同温度加热后,环氧涂层的划痕宽度均变窄,说明涂层由于加热后触发其形状记忆效应,对划痕起到一定的修复作用,在一定程度上减少腐蚀性物质的渗透以及腐蚀反应的面积^[30]。而形状记忆效应未能完全密封划痕,说明环氧涂层形状记忆效应虽然在很大程度上弥补原始划痕,但未能实现完全的形态修复。由图9b、c和d可知,环氧涂层的划痕宽度随着加热温度(分别为30、50、70 $^{\circ}\text{C}$)的升高而逐

渐减小,其原因是升高温度加剧了分子链段运动,使得分子链段发生相互扩散,对划痕起到更好的修复作用,减少了暴露于腐蚀环境的基体面积。其形状回复过程为:当温度处于形状记忆聚合物的 T_g 以下时,固定相和可逆相均处于冻结状态,对应于聚合物的玻璃态,聚合物具有一定的初始形状;当温度超过其 T_g 时,可逆相由于微布朗运动的作用,链段开始运动,聚合物处于高弹态,材料发生软化,对划痕起到一定的修复作用。由图9e可知,当加热温度增至90 $^{\circ}\text{C}$ 时,环氧涂层的划痕宽度并未减小,说明环氧涂层形状记忆效应并未随着加热温度的进一步提高而提升。

根据上述分析结果,得到环氧涂层形状记忆效应的最佳响应温度为70 $^{\circ}\text{C}$,并进一步探讨该温度下环氧涂层浸泡在3.5%NaCl溶液中的防护性能。

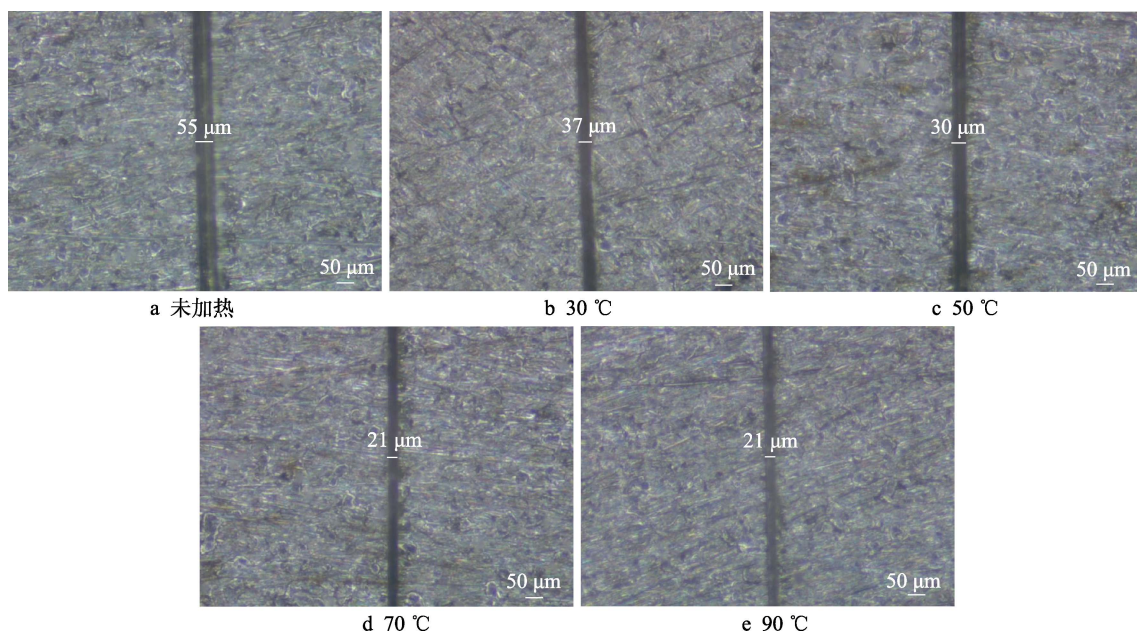


图9 不同温度下划痕涂层自修复前后的微观形貌

Fig.9 Micro-morphology of scratched coating before and after self-healing process at different temperatures

2.8 未加热与经70 $^{\circ}\text{C}$ 加热后环氧涂层的防护性能和微观形貌分析

未加热与经70 $^{\circ}\text{C}$ 加热后的环氧涂层EIS响应随浸泡时间的变化如图10所示。由图10a可知,未加热涂层在浸泡72 h内的EIS响应均表现为明显的双容抗弧,选择图11中的等效电路均可对EIS数据进行很好的拟合,其中 R_s 、 R_c 、 C_c 、 C_{dl} 和 R_{ct} 分别为溶液电阻、涂层电阻、涂层电容、双电层电容和电荷转移电阻。高频端的时间常数来自 C_c 与 R_c 的贡献,低频端的时间常数来自 C_{dl} 和 R_{ct} 的贡献^[31-35]。而第二个时间常数的出现,说明涂层下的金属已经发生了腐蚀反应。表征涂层性质的高频容抗弧明显小于表征界面金属腐蚀反应的低频容抗弧,为典型的划痕涂层阻抗谱特征^[36]。在浸泡24 h前,阻抗值随浸泡时间的增加而逐步减小,这意味着划痕处的金属腐蚀持续被加

剧。而浸泡至72 h时,对应的阻抗值有所增大,其原因是随着腐蚀反应的不断发生,腐蚀产物不断在划痕处形成并累积,使得腐蚀产物作为阻挡层堵塞了划痕,极大阻碍了腐蚀反应的进一步发生^[3]。由图10b可知,经70 $^{\circ}\text{C}$ 加热后的涂层在浸泡72 h内,对应的EIS响应均表现为明显的双容抗弧,均可采用图11所示的等效电路进行拟合。在浸泡6 h前,阻抗值随浸泡时间的增加而逐步减小,金属基体不断腐蚀,说明环氧涂层在70 $^{\circ}\text{C}$ 加热后触发其形状记忆效应以弥补原始划痕,但未能实现完全的形态修复,这与图9d的分析结果相吻合。当浸泡12 h时,发现其阻抗值有所增大,这与腐蚀产物持续在划痕处形成并累积有关。而在相同的浸泡时间里,经70 $^{\circ}\text{C}$ 加热后的环氧涂层的阻抗值均明显高于未加热的阻抗值,这说明环氧涂层在70 $^{\circ}\text{C}$ 加热后,其划痕宽度显著降低,增强了环氧涂层的防护性能。

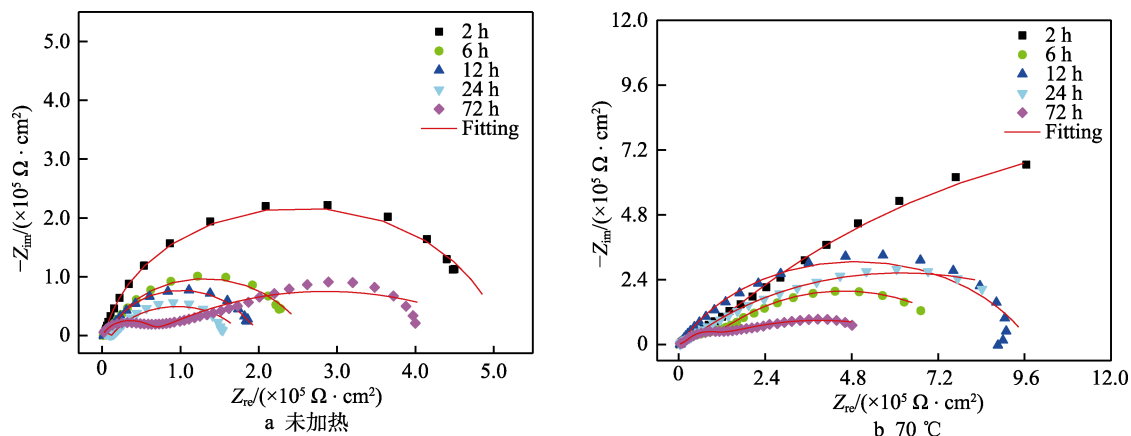


图 10 未加热与经 70 °C 加热后的环氧涂层 EIS 响应随浸泡时间的变化

Fig.10 EIS response of epoxy coatings after unheated (a) and heated at 70 °C (b) with immersion time

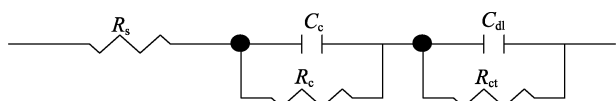


图 11 不同浸泡时间各涂层系统的等效电路

Fig.11 Equivalent circuits of coated system for different immersion stages

图 12 为未加热与经 70 °C 加热后的环氧涂层浸泡 72 h 后的微观形貌。发现在浸泡 72 h 后, 未加热

与经 70 °C 加热后环氧涂层的划痕宽度基本没有发生变化, 并且在划痕处的金属均不断被腐蚀, 黄色腐蚀产物不断被生成和堆积, 这与浸泡过程中阻抗值有所增大的分析结果相一致。同时, 发现在经 70 °C 加热后, 环氧涂层划痕处的腐蚀产物较少, 说明经 70 °C 加热后的划痕涂层虽未能实现完全的形态修复, 但在一定程度上能弥补原始划痕, 起到了一定的修复效果, 增强了环氧涂层的防护性能。

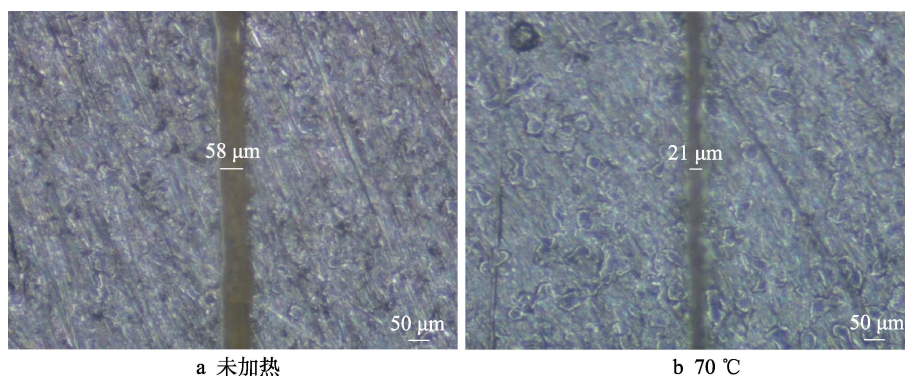


图 12 未加热与经 70 °C 加热后的环氧涂层浸泡 72 h 后的微观形貌

Fig.12 Micro-morphology of epoxy coating after immersed for 72 h without heating (a) and heating at 70 °C (b)

3 结论

1) 具有自修复功能的防腐涂层在一定的温度范围内未发生涂层降解反应, 并具有优异的附着力性能。

2) 升高温度有利于增强分子链段运动, 从而增强环氧涂层的自修复性能, 而即使再提高修复温度, 因牢固的交联结构导致涂层的形状记忆效应并未进一步加强, 因此确定本论文的环氧涂层形状记忆效应的最佳响应温度为 70 °C。

3) 由于形状记忆效应的存在, 环氧涂层在 70 °C 加热后, 其划痕宽度显著变窄、划痕深度明显降低, 耐腐蚀能力提高, 这说明热触发的形状记忆效应可有效地提高环氧涂层划伤后的防护性能, 减缓了金属的腐蚀进程。

参考文献:

- [1] LIU J, LI X B, WANG J, et al. Studies of impedance models and water transport behaviours of epoxy coating at hydrostatic pressure of seawater[J]. Progress in organic coatings, 2013, 76(7-8): 1075-1081.
- [2] 王玲, 陆忠海, 刘杰, 等. 环氧涂层在不同温度海水中的失效行为研究[J]. 装备环境工程, 2019, 16(4): 113-118.
WANG Ling, LU Zhong-hai, LIU Jie, et al. Failure behavior of epoxy coatings in seawater at different temperatures[J]. Equipment environmental engineering, 2019, 16(4): 113-118.
- [3] 王晓辉, 李守彪, 李钊, 等. 流动海水环境中人工破损有机涂层的劣化过程研究[J]. 装备环境工程, 2018,

- 15(11): 102-108.
WANG Xiao-hui, LI Shou-biao, LI Zhao, et al. Degradation processes of organic coating with artificial defects in flowing seawater[J]. *Equipment environmental engineering*, 2018, 15(11): 102-108.
- [4] 潘梦秋, 王伦滔, 丁璇, 等. 自修复防腐涂层研究进展[J]. *中国材料进展*, 2018, 37(1): 19-27.
PAN Meng-qiu, WANG Lun-tao, DING Xuan, et al. The research progress of self-healing anti-corrosion coatings[J]. *Materials China*, 2018, 37(1): 19-27.
- [5] 李帅, 张卓, 杨威, 等. 聚合物热致形状记忆行为的机理[J]. *塑料*, 2018, 47(6): 118-120.
LI Shuai, ZHANG Zhuo, YANG Wei, et al. Mechanism progress for thermally-stimulated shape memory behavior of polymer[J]. *Plastics*, 2018, 47(6): 118-120.
- [6] 龚明, 黄栋, 高洁, 等. 形状记忆环氧树脂自修复涂层制备及性能研究[J]. *涂料工业*, 2018, 48(11): 5-9.
GONG Ming, HUANG Dong, GAO Jie, et al. Preparation and characterization of shape memory epoxy resin with self-healing performance[J]. *Paint & coatings industry*, 2018, 48(11): 5-9.
- [7] 赵建宝. 聚苯胺/环氧形状记忆复合材料的制备及性能研究[D]. 镇江: 江苏大学, 2016.
ZHAO Jian-bao. Research on preparation and properties of polyaniline/epoxy shape memory composites[D]. Zhenjiang: Jiangsu University, 2016.
- [8] GONZALEZ-GARCIA Y, MOL J M C, MUSELLE T, et al. A combined mechanical, microscopic and local electrochemical evaluation of self-healing properties of shape-memory polyurethane coatings[J]. *Electrochimica acta*, 2011, 56(26): 9619-9626.
- [9] JORCIN J B, SCHELTJENS G, INGELGEM Y V, et al. Investigation of the self-healing properties of shape memory polyurethane coatings with the 'odd random phase multisine' electrochemical impedance spectroscopy[J]. *Electrochimica acta*, 2010, 55(21): 6195-6203.
- [10] LUTZ A, OTTO V D B, JONAS V D, et al. A shape-recovery polymer coating for the corrosion protection of metallic surfaces[J]. *Acs applied materials & interfaces*, 2015, 7(1): 175-83.
- [11] WANG L T, DENG L P, ZHANG D W, et al. Shape memory composite (SMC) self-healing coatings for corrosion protection[J]. *Progress in organic coatings*, 2016, 97: 261-268.
- [12] 王斌赞. 形状记忆环氧树脂制备及性能评价[D]. 北京: 北京交通大学, 2011.
WANG Bin-yun. Preparation and evaluation of shape memory epoxies[D]. Beijing: Beijing Jiaotong University, 2011.
- [13] 赖学平. 形状记忆环氧树脂的制备及性能研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2007.
LAI Xue-ping. Performance of shape memory epoxy resin[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2007.
- [14] LIU Y, HAN C, TAN H, et al. Thermal, mechanical and shape memory properties of shape memory epoxy resin [J]. *Materials science and engineering A*, 2010, 527(10- 11): 2510-2514.
- [15] WEI K, ZHU G, TANG Y, et al. Thermomechanical properties of shape-memory hydro-epoxy resin[J]. *Smart materials and structures*, 2012, 21(5): 55022-55029.
- [16] 魏洪秋. 具有自修复功能的形状记忆聚合物的制备及性能表征[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2013.
WEI Hong-qiu. Fabrication and characterization of shape memory polymer with self-healing capability[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2013.
- [17] 邸喜强. 环氧树脂含硅固化剂的合成及其性能研究[D]. 武汉: 武汉理工大学, 2012.
DI Xi-qiang. Synthesis and study on the properties of the silicone-containing epoxy curing agent[D]. Wuhan: Wuhan University of Technology, 2012.
- [18] TAO X, ROUSSEAU I A. Facile tailoring of thermal transition temperatures of epoxy shape memory polymers [J]. *Polymer*, 2009, 50 (8): 1852-1856.
- [19] 丁运生, 马东东, 蔡明, 等. 低分子量环氧树脂对环氧改性聚氨酯性能的影响[J]. *热固性树脂*, 2015, 30(6): 21-27.
DING Yun-sheng, MA Dong-dong, CAI Ming, et al. Effects of low molecular weight epoxy resin on the properties of epoxy resin modified polyurethane[J]. *Thermosetting resin*, 2015, 30(6): 21-27.
- [20] LIU J, LI Z, ZHANG L W, et al. Degradation behavior and mechanism of polyurethane coating for aerospace application under atmospheric conditions in South China Sea[J]. *Progress in organic coatings*, 2019, 136: 105310.
- [21] 李晗. 自修复环氧弹性聚合物的制备及性能研究[D]. 绵阳: 西南科技大学, 2015.
LI Han. Preparation and properties of self-healing epoxy elastic polymer[D]. Mianyang: Southwest University of Science and Technology, 2015.
- [22] 尧华. 胺类固化剂结构与环氧聚硅氧烷杂化涂层性能关系的研究[D]. 上海: 上海大学, 2015.
YAO Hua. The research on the influence of amine hardener structures on the performances of the epoxy polysiloxane hybrid coatings [J]. Shanghai: Shanghai University, 2015.
- [23] 王丰. 水性环氧树脂涂料固化剂的合成及性能研究[D]. 长沙: 湖南大学, 2004.
WANG Feng. The research on preparation and performance of curing agents for waterborne epoxy resin[D]. Changsha: Hunan University, 2004.
- [24] 赵洪池, 马双霞, 王耀辉, 等. 双酚 A 二缩水甘油醚的合成[J]. *合成树脂及塑料*, 2013, 30(1): 38-41.
ZHAO Hong-chi, MA Shuang-xia, WANG Yao-hui, et al. Synthesis of bisphenol A diglycidyl ether[J]. *China synthetic resin and plastics*, 2013, 30(1): 38-41.
- [25] 左文耀. 可降解形状记忆聚氨酯的合成及其酶促降解研究[D]. 天津: 天津大学, 2006.
ZUO Wen-yao. Synthesis and enzymatic degradation of degradable polyurethanes with shape-memory effect[D].

- Tianjin: Tianjin University, 2006.
- [26] 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.
- [27] JORCIN J B, SCHELTJENS G, INGELGEM Y V, et al. Investigation of the self-healing properties of shape memory polyurethane coatings with the 'odd random phase multisine' electrochemical impedance spectroscopy[J]. Electrochimica acta, 2010, 55(21): 6195-6203.
- [28] ZHANG K Y, WANG L D, LIU G C. Copper(II) 8-hydroxyquinolate 3D network film with corrosion inhibitor embedded for self-healing corrosion protection[J]. Corrosion science, 2013, 75: 38-46.
- [29] 郝芹芹. 微胶囊的制备及在环氧树脂自修复涂层中的应用研究[D]. 西安: 陕西科技大学, 2018.
- HAO Qin-qin. Study on the preparation of microcapsule and its application in epoxy resin self-repairing coating [D]. Xi'an: Shaanxi University of Science and Technology, 2018.
- [30] ZHONG C, TANG X, CHENG Y F. Corrosion of steel under the defected coating studied by localized electrochemical impedance spectroscopy[J]. Electrochimica acta, 2008, 53: 4740-4747.
- [31] 刘杰, 王伟, 王佳. 结合 EIS 和 WBE 技术研究环氧涂层劣化[J]. 材料科学与工艺, 2013, 21(5): 33-39.
- LIU Jie, WANG Wei, WANG Jia. Evaluation of the deterioration of epoxy coating by EIS and WBE techniques [J]. Materials science and technology, 2013, 21(5): 33-39.
- [32] 张伟, 王佳, 李玉楠, 等. WBE 联合 EIS 技术研究缺陷涂层下金属腐蚀[J]. 物理化学学报, 2010, 26(11): 2941-2950.
- ZHANG Wei, WANG Jia, LI Yu-nan, et al. Evaluation of metal corrosion under defective coatings by WBE and EIS technique[J]. Acta physico-chimica sinica, 2010, 26 (11): 2941-2950.
- [33] LIU J, ZHANG L, MU X, et al. Studies of electrochemical corrosion of low alloy steel under epoxy coating exposed to natural seawater using the WBE and EIS techniques[J]. Progress in organic coatings, 2017, 111: 315-321.
- [34] KONG D, WANG Y, ZHANG W, et al. Correlation between electrochemical impedance and current distribution of carbon steel under organic coating[J]. Materials and corrosion, 2015, 63(6): 475-480.
- [35] LIU J, WANG W, WANG J. Evaluation of the deterioration of epoxy coating by EIS and WBE techniques[J]. Material science and technology, 2013, 21(5): 33-39.
- [36] 涂承媛, 徐成, 王新华, 等. 交流杂散电流对涂覆 3PE 涂层的 X70 钢腐蚀及涂层剥离行为影响规律研究[J]. 全面腐蚀控制, 2017, 31(8): 13-19.
- TU Cheng-yuan, XU Cheng, WANG Xin-hua, et al. Effects of stray AC on corrosion of 3-layer polyethylene coated X70 steel and cathodic delamination of coating with defects[J]. Total corrosion control, 2017, 31(8): 13-19.

(上接第 321 页)

- [22] KAMDJ Z, SHIPWAY P, VOISEY K T, et al. Abrasive wear behaviour of conventional and large-particle tungsten carbide-based cermet coatings as a function of abrasive size and type[J]. Wear, 2011, 271(9): 1264-1272.
- [23] 李良福. 金属间化合物粘结的碳化钨基硬质合金的研制[J]. 硬质合金, 2000(4): 200-203.
- LI Liang-fu. Research on tungsten carbide based cemented carbide with binder of intermetallic compound[J]. Cemented carbide, 2000(4): 200-203.
- [24] ACKER K V, VANHOYWEGHEN D, PERSOONS R, et al. Influence of tungsten carbide particle size and distribution on the wear resistance of laser clad WC/Ni coatings[J]. Wear, 2005, 258(1): 194-202.
- [25] 蒲毅, 刘建琴, 郭伟, 等. 土压平衡盾构机刀盘刀具布置方法研究[J]. 机械工程学报, 2011, 47(15): 161-168.
- PU Yi, LIU Jian-qin, GUO Wei, et al. Research on cutting tool layout method of earth pressure balance shield[J]. Chinese journal of mechanical engineering, 2011, 47(15): 161-168.
- [26] TAN De-qiang, MO Ji-liang, HE Qi-fan, et al. Effect of structural stiffness on impact-sliding wear behavior of aluminium alloy[J]. Proceedings of the institution of mechanical engineers, part J: Journal of engineering tribology, 2019, 233(12): 1844-1856.
- [27] 竺维彬, 王晖, 鞠世健. 复合地层中盾构滚刀磨损原因分析及对策[J]. 现代隧道技术, 2006, 43(4): 72-76.
- ZHU Wei-bin, WANG Hui, JU Shi-jian. Analysis of the abrasion of disc cutters of shields in composite ground and countermeasures[J]. Modern tunnelling technology, 2006, 43(4): 72-76.
- [28] 晏建武, 刘国亮, 姜丽红, 等. 碳化钨涂层的摩擦磨损行为研究进展[J]. 南昌工程学院学报, 2013, 32(4): 47-51.
- YAN Jian-wu, LIU Guo-liang, JIANG Li-hong, et al. Progress in research of friction and wear behavior of tungsten carbide coatings[J]. Journal of Nanchang Institute of Technology, 2013, 32(4): 47-51.
- [29] 李淑涛, 刘珊珊, 陈海, 等. 等离子弧堆焊镍基球形碳化钨涂层摩擦磨损研究[J]. 表面技术, 2018, 47(2): 103-110.
- LI Shu-tao, LIU Shan-shan, CHEN Hai, et al. Wear resistance of PTAW deposited Ni-based WC composite coating[J]. Surface technology, 2018, 47(2): 103-110.