

# 碳钢基自修复涂层的制备和耐蚀性研究

段体岗<sup>1</sup>, 黄国胜<sup>1</sup>, 马力<sup>1</sup>, 张伟<sup>1</sup>, 彭文山<sup>1</sup>,  
许立坤<sup>1</sup>, 林志峰<sup>1</sup>, 何华<sup>2</sup>, 毕铁满<sup>2</sup>

(1.中国船舶重工集团公司第七二五研究所 海洋腐蚀与防护重点实验室, 山东 青岛 266237;  
2.大连船舶重工集团有限公司, 辽宁 大连 116001)

**摘要:** **目的** 通过在有机防腐涂层中添加小粒径的自修复微胶囊, 增强防腐涂层的自修复能力, 提高碳钢的耐蚀性能。**方法** 通过乳液聚合法, 采用桐油和金属缓蚀剂作为囊芯, 分别合成得到了粒径均一的单组分和双组分自修复微胶囊, 均匀分散于防腐涂层中, 获得自修复涂层。**结果** SEM 和热重分析显示, 合成的单组分和双组分自修复微胶囊的平均粒径在 3  $\mu\text{m}$  左右, 囊芯包覆率分别达到 48% 和 49%。人为破损涂层的中性盐雾试验和浸泡试验表明, 在囊芯中桐油和金属缓蚀剂的比例为 5 : 1 且防腐涂层中微胶囊含量为 10% 的条件下, 经历 110 h 中性盐雾试验后, 防腐涂层划痕处仍旧保持完整, 未出现鼓泡和腐蚀现象。同时, 浸泡 675 h 后, 自修复涂层仍然保持较高的低频阻抗模值, 表明此时涂层的耐蚀性最佳。**结论** 含有双组分微胶囊的自修复涂层具有较好的自修复能力, 可以较好地阻碍腐蚀环境侵蚀, 起到长期保护金属基体材料的作用。

**关键词:** 自修复涂层; 微胶囊; 双组分; 中性盐雾试验

**中图分类号:** TG174.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2021)04-0344-07

**DOI:** 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2021.04.036

## Research on Preparation and Anticorrosion Performance of Carbon Steel-substrate Self-healing Coating

DUAN Ti-gang<sup>1</sup>, HUANG Guo-sheng<sup>1</sup>, MA Li<sup>1</sup>, ZHANG Wei<sup>1</sup>, PENG Wen-shan<sup>1</sup>,  
XU Li-kun<sup>1</sup>, LIN Zhi-feng<sup>1</sup>, HE Hua<sup>2</sup>, BI Tie-man<sup>2</sup>

(1.State Key Laboratory for Marine Corrosion and Protection, Luoyang Ship Material Research Institute,  
Qingdao 266237, China; 2.Dalian Shipbuilding Industry Co., Ltd, Dalian 116001, China)

**ABSTRACT:** The emulsion polymerization method with tung oil and inhibitor serving as the capsule core is used to synthesize the self-healing microcapsules. And a certain amount of self-healing microcapsules are added into the anticorrosive coating in order to improve the self-healing ability of coating and to enhance the anticorrosion performance of carbon steels. Analysis results of SEM and thermogravimetry show that self-healing microcapsules possess a diameter of  $\sim 3 \mu\text{m}$  and that the core coverage percent reaches 48%. Experimental results of neutral salt spray tests and immersion tests show that the organic coating presents an optimal anticorrosive ability accompanying with the best self-healing action when the content of microcapsules in the coating reaches 10% and the ratio of tung oil and inhibitor in the core is 5 : 1. The organic anticorrosive coating with two-

收稿日期: 2020-04-07; 修订日期: 2020-07-21

Received: 2020-04-07; Revised: 2020-07-21

作者简介: 段体岗 (1987—), 男, 博士, 工程师, 主要研究方向为腐蚀防护。邮箱: duantigang@sunrui.net

**Biography:** DUAN Ti-gang (1987—), Male, Doctor, Engineer, Research focus: corrosion and protection. E-mail: duantigang@sunrui.net

引文格式: 段体岗, 黄国胜, 马力, 等. 碳钢基自修复涂层的制备和耐蚀性研究[J]. 表面技术, 2021, 50(4): 344-350.

DUAN Ti-gang, HUANG Guo-sheng, MA Li, et al. Research on preparation and anticorrosion performance of carbon steel-substrate self-healing coating[J]. Surface technology, 2021, 50(4): 344-350.

component microcapsules has the satisfactory self-healing activity, and has long-term protective effects on the metal materials.

**KEY WORDS:** self-healing coating; microcapsule; two-component; neutral salt spray test

在腐蚀防护领域,有机涂层可以有效地隔离金属基体和腐蚀环境,避免腐蚀环境与金属的直接接触,从而抑制腐蚀的产生<sup>[1-4]</sup>。但是在实际使用过程中,当有机涂层固化时,分子会发生缩聚和交联等现象,致使涂层的密度不均一,形成微裂纹或者微空隙等微观缺陷,这些缺陷会成为腐蚀介质穿过有机涂层的通道,诱发金属基体的腐蚀<sup>[5-7]</sup>。此外,还会存在由于外界的因素所导致的有机涂层损伤等问题,一旦产生损伤,腐蚀将会从损伤处产生和发展<sup>[8]</sup>。针对有机涂层易产生缺陷等问题,通常在有机涂层中加入包覆修复剂的微胶囊,通过对涂层破坏处进行物理修复,保持防腐涂层的完整性,阻隔腐蚀环境中腐蚀性离子入侵,从而实现自修复与防护<sup>[9-11]</sup>。

针对自修复微胶囊,国内外专家和学者开展了大量研究,并取得了一定进展<sup>[12-15]</sup>。White 等人<sup>[16]</sup>利用原位聚合法合成了脲醛树脂包覆修复剂——一种含双环戊二烯的微胶囊,将微胶囊和催化剂加入环氧防腐涂层中,当涂层发生损伤导致裂纹时,微胶囊破裂,囊芯材料流出,在裂纹处铺展,与涂层中加入的催化剂发生聚合,形成网状结构,实现对微裂纹的修复。实验结果表明,含有双环戊二烯的微胶囊对涂层的修复效率可以达 70% 以上,并且修复剂具有较好的流动性,在催化剂作用下,通过聚合反应形成稳定的膜层,有效抑制了腐蚀产生。Lang 等<sup>[17]</sup>以亚麻油为囊芯材料,采用原位聚合法将亚麻油包覆在脲醛壳体中,成功制备出具有自修复功能的微胶囊。结果表明,微胶囊中囊芯的包覆量超过 80%,有划痕的自修复涂层相比空白涂层表现出优异的愈合性能。

李海燕等<sup>[18]</sup>采用溶剂挥发法制出桐油自修复微胶囊,探讨了各种工艺参数对该微胶囊性能的影响,中性盐雾试验结果表明,这种自修复防腐微胶囊具备较好的防腐性能。倪卓等<sup>[19]</sup>采用原位聚合的方法,制备出脲醛树脂为囊壁、双酚 A 型环氧树脂为囊芯的微胶囊,结果表明,微胶囊的加入可以提高环氧树脂复合涂层的韧性,明显改善复合涂层的拉伸强度和弯曲强度。

目前,微胶囊的粒径一般较大,多在 100  $\mu\text{m}$  左右。当微胶囊粒径较大,与涂层厚度相当,甚至超过涂层厚度时,对于厚度较薄的有机防腐涂层而言,不仅影响涂层表面的平整性,而且当微胶囊破损后,更易暴露基底,加速金属材料的局部腐蚀。并且,囊芯材料主要是由单一修复剂或缓蚀剂构成,较少有研究认为可以同时实现对涂层的修复和对基体成膜的保护。

本文针对目前自修复微胶囊粒径较大的问题,通过调控囊芯浓度和乳化剂浓度等合成条件,成功合成

出数个微米尺寸的单组分和双组分微胶囊,并考察自修复微胶囊对防腐涂层自修复能力的影响。同时,通过选择不同囊芯材料,可同时实现对有机防腐涂层的修复和基体成膜的保护。腐蚀实验结果表明,自修复微胶囊涂层的耐蚀性能更好、服役寿命更长,为金属防腐提供了新的思路。

## 1 实验

### 1.1 材料制备

实验试剂选用:醇酸清漆(工业级),山东乐化集团有限公司;桐油(工业级),常州凯乔生物科技有限公司;羊毛脂(化学纯)、乳化剂 OP-10(分析纯)、氯化铵(分析纯)、间苯二酚(分析纯)、脲(分析纯)、甲醛(分析纯)、浓盐酸(分析纯)和氢氧化钠(分析纯)等,国药集团化学试剂有限公司。

使用桐油作为涂层修复剂。它具备带干性植物油、干燥快、附着力强、耐热、耐酸、耐碱、防腐、防锈、不导电等优良特性。使用羊毛脂作为金属缓蚀剂。羊毛脂是由多种羟基脂肪酸和大约等量的脂肪醇、胆甾醇所形成的酯(约占 94%~96%)的混合物,是一种疏水性的油溶性表面活性剂,具有柔软的烃链,对材料有极好的润滑和保湿作用。首先制备出单组分微胶囊(Cap(T)),囊芯为桐油,囊壁为脲醛树脂(UF);然后制备出双组分微胶囊(Cap(T+Y)),囊芯为桐油(T)和羊毛脂(Y),囊壁为 UF。

利用乳液聚合法制得单组分和多组分微胶囊。取 260 mL 超纯水,加入 2 g 乳化剂 OP-10,利用搅拌分散机搅拌至完全溶解,然后依次加入 5 g 脲、0.5 g 氯化铵和 0.5 g 间苯二酚,溶解后,用 1% HCl 调节 pH 值至 3.0,酸化一段时间后,加入 T 或者是 T 和 Y(T 和 Y 混合,如图 1 所示,选择具有流动性的混合液),

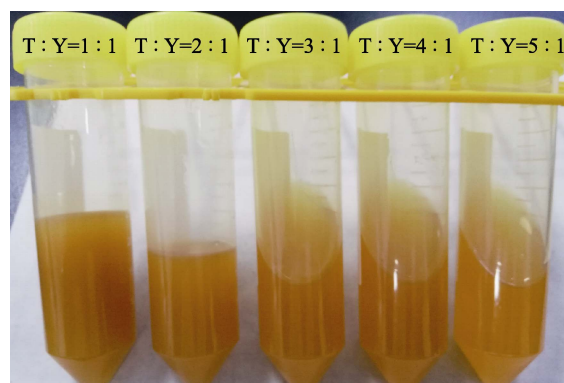


图 1 不同比例的涂层修复剂(T)与金属缓蚀剂(Y)混合  
Fig.1 Photograph for the mixing of coating repair agent (T) and metal corrosion inhibitor (Y) in different proportions

维持较高转速,乳化一段时间,直至油状物完全乳化。将溶液加热到 60 ℃,逐滴滴加 13.67 g 的甲醛溶液,维持此温度和转速 800 r/min,使其充分反应 2 h。反应完毕后,骤冷、过滤,80 ℃干燥 6 h,对制备的微胶囊进行丙酮除油并充分清洗三次,最终制得自修复微胶囊。

为防止微胶囊团聚,提高微胶囊在涂层中的分散性,将不同微胶囊掺杂在防腐涂层醇酸清漆中后,通过细胞破坏仪(VCX 800,美国 SONICS 公司)在冰水浴环境下分散 45 min,随后进一步采用超声分散 30 min,使微胶囊充分分散。采用匀胶机(KW-4A,上海凯美特功能陶瓷技术有限公司)在 Q235 碳钢表面进行旋涂,旋涂后在自然条件下干燥 3 天,通过覆层磁性测厚仪(OU3100,中国时代欧普检测仪器有限公司)进行测量,厚度控制在(100±5) μm。

## 1.2 材料表征

采用场发射扫描电子显微镜(FESEM, ULTRA 55,德国 ZEISS 公司)观察样品的表面形貌,电压调至 2 kV。采用傅里叶红外光谱仪(Nicolet 8700,上海力晶科学仪器有限公司)对微胶囊进行红外光谱分析,扫描范围 4000~600 cm<sup>-1</sup>,扫描分辨率为 2 cm<sup>-1</sup>。采用热重分析仪(NETZSCH STA 409PC,德国 NETZSCH 仪器制造有限公司)对自修复微胶囊进行热重分析,评价微胶囊的稳定性和包覆。测试时,采用氮气气氛,将微胶囊(约 10~15 mg)加入到氧化铝坩埚,设置温度范围为 25~800 ℃,升温速率为 10 ℃/min,降温速率为 20 ℃/min,连续记录微胶囊的质量变化。

## 1.3 电化学阻抗谱(EIS)测试

采用三电极体系,在电化学工作站(PARDTAT 2273,美国 AMETEK 仪器制造公司)上进行电化学阻抗谱测试。其中,以自修复涂层或 N-C-SR 复合涂层为工作电极,饱和 KCl 甘汞电极为参比电极,铂铈丝为辅助电极,测试介质为天然海水。测试时,确保开路电位稳定,频率为 100 kHz~10 mHz,以振幅为 10 mV 的正弦波作为扰动信号,共记录 51 个点。

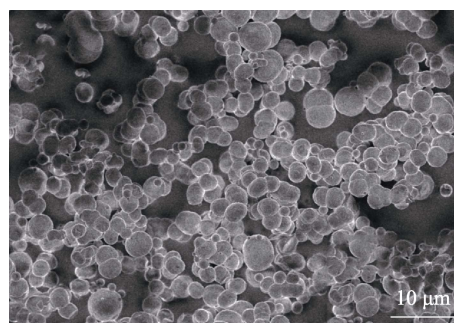
## 1.4 中性盐雾试验

采用盐雾试验机(JK-FH90,中国利辉环境监测设备有限公司)对自修复涂层和 N-C-SR 复合涂层进行中性盐雾试验,环境中的试验溶液使用 5% NaCl 溶液,其 pH 值为 6.5~7.2,环境温度为 35 ℃,盐雾沉降量为 1~2 mL/(cm<sup>2</sup>·h)。测试时,将样品倾斜 45°,让盐雾自由沉降在样品表面,对不同盐雾时间下的样品进行拍照记录。碳钢表面自修复涂层的中性盐雾试验分两组,一组是完整自修复涂层,另一组为带有划痕缺陷的自修复涂层。制备划痕采用交叉划线,长度为 3 cm,宽为 0.1 mm。

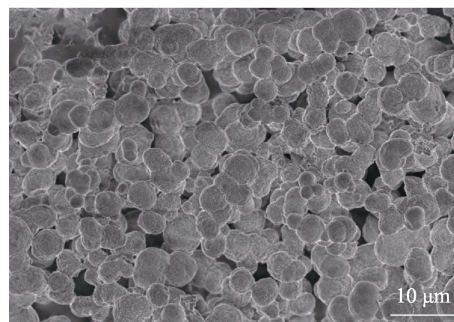
# 2 结果与分析

## 2.1 自修复微胶囊表征分析

图 2 是自修复微胶囊的微观形貌。图 2a 为以桐油为芯材的单组分自修复微胶囊 Cap(T)的微观形貌,图 2b 为以桐油和羊毛脂为芯材的双组分自修复微胶囊 Cap(T+Y)的微观形貌。从微观形貌可以看出,Cap(T)呈圆球状,大量球状颗粒粒径约为 2 μm,同时存在较大的球状颗粒,其粒径在 3~4 μm 之间,粒径大小分布不均匀;Cap(T+Y)也呈现圆球状,粒径分布均匀,其粒径约为 3 μm。两种不同囊芯材料的微胶囊团聚现象较少。Cap(T)的粒径比 Cap(T+Y)的粒径小,这可能是由于 T 黏度较小,在水溶液中容易被乳化,乳化程度较高,导致形成的微胶囊的粒径相对小,并且大小不均一,已乳化的小油滴又重新聚集形成大油滴。然而,双组分的囊芯材料在水中的乳化程度有所下降,这是因为掺杂一定量的 Y 后,黏度增加,在相同的搅拌速度下,单组分囊芯形成的油滴较小,双组分囊芯形成的油滴由于黏度增加的原因,不会形成较小的颗粒,所以制备出的微胶囊颗粒大小均匀。



a Cap(T)



b Cap(T+Y)

图 2 自修复微胶囊的微观形貌

Fig.2 Microscopic morphology of self-healing microcapsules

分别对桐油 T、羊毛脂 Y、脲醛树脂 UF、单组分微胶囊 Cap(T)与双组分微胶囊 Cap(T+Y)进行红外光谱分析(FT-IR),见图 3。T 在 1005 cm<sup>-1</sup>处对应的是烯烃类的 C—H 的面外弯曲振动吸收峰,在 1470 cm<sup>-1</sup>处对应的是芳酮或芳醛的 C=O 的伸缩



振动吸收峰, 在  $1720\text{ cm}^{-1}$  处对应的是饱和脂类的  $\text{C}=\text{O}$  的伸缩振动吸收峰, 强度较强, 在  $2860\text{ cm}^{-1}$  和  $2930\text{ cm}^{-1}$  处对应的是桐油烷基链中  $-\text{CH}_2-$  (亚甲基) 的  $\text{C}-\text{H}$  键的对称伸缩振动和反对称伸缩振动吸收峰, 其强度较强, 振动时分裂为两个峰。UF 在  $1270\text{ cm}^{-1}$  处是  $\text{C}-\text{N}$  的伸缩振动吸收峰,  $1530\text{ cm}^{-1}$  处是  $\text{N}-\text{H}$  的伸缩振动吸收峰,  $3300\text{ cm}^{-1}$  处是游离羟基的特征吸收峰。Y 在  $1167\text{ cm}^{-1}$  处是脂类  $\text{C}-\text{O}-\text{C}$  的伸缩振动吸收峰, 在  $2930\text{ cm}^{-1}$  和  $2860\text{ cm}^{-1}$  处对应的是一  $\text{CH}_2-$  键的反对称伸缩振动和对称伸缩振动吸收峰,  $1720\text{ cm}^{-1}$  处对应的是饱和酯类的  $\text{C}=\text{O}$  伸缩振动吸收峰,  $1470\text{ cm}^{-1}$  处对应的是芳酮或芳醛的  $\text{C}=\text{O}$  的伸缩振动吸收峰<sup>[20-24]</sup>。如图 3 所示, Cap (T) 和 Cap (T+Y) 在  $1470\text{ cm}^{-1}$  和  $1720\text{ cm}^{-1}$  位置同时出现了 T 的特征吸收峰, 表明 T 在两种微胶囊中都被 UF 包覆, 但仅在 Cap (T+Y) 中出现了  $1167$ 、 $2860$ 、 $2930\text{ cm}^{-1}$  处的吸收峰, 可以认为 Y 被 UF 成功包覆。

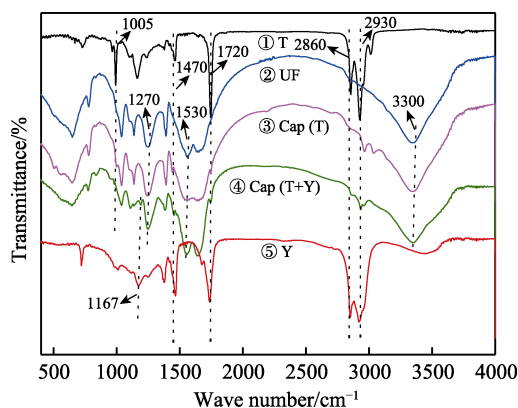
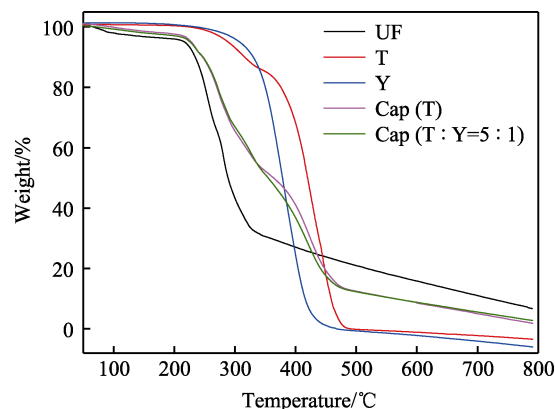


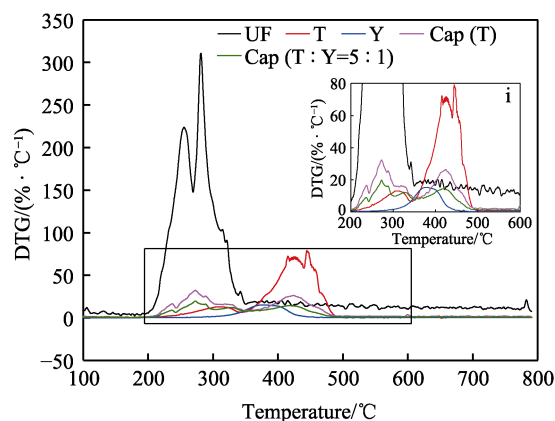
图 3 不同芯材和不同芯材微胶囊的 FR-IR 谱图

Fig.3 FR-IR spectra of microcapsules with different core materials and different core materials

通过热重分析 (TGA) 可以确定微胶囊的热稳定性, 同时可以定量分析囊芯的包覆量。在氮气气氛条件下, 通过热重分析得到了 UF、T、Y、Cap (T) 和 Cap (T+Y) 的失重曲线和 DTG 曲线 (图 4)。从图 4b 和插图 i 可以看出, UF 的分解温度在  $210\text{ }^{\circ}\text{C}$  左右, 完全分解时的温度在  $350\text{ }^{\circ}\text{C}$ ; T 的分解温度在  $350\text{ }^{\circ}\text{C}$  左右, 完全分解温度为  $480\text{ }^{\circ}\text{C}$ ; Y 的分解温度在  $300\text{ }^{\circ}\text{C}$  左右, 完全分解温度为  $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。在  $210\text{ }^{\circ}\text{C}$  时, Cap (T) 出现了 UF 的分解, 在  $350\text{ }^{\circ}\text{C}$  完全分解时, 又出现了 T 的分解, 可以充分证明 T 被微胶囊成功包覆。在  $210\text{ }^{\circ}\text{C}$  时, Cap (T+Y) 出现了 UF 的分解, 当其未完全分解时, 出现了 Y 的分解, 当 Y 未完全分解时, 又出现了 T 的分解, 当 Y 在  $450\text{ }^{\circ}\text{C}$  完全分解时, T 仍未分解完全, 直至温度到达  $480\text{ }^{\circ}\text{C}$ , T 完全分解。这充分证明了 Cap (T+Y) 成功包覆了 T 和 Y 两种囊芯。通过图 4a 可以估算微胶囊中囊心材料的包覆量, 可以看出, Cap (T) 的囊芯包覆量约为 48%, Cap (T+Y) 的囊芯包覆量约为 49%。



a 质量损失-温度曲线



b UDTG曲线(插图i为b中截取的一部分)

图 4 氮气气氛下 UF、T、Y、Cap (T) 和 Cap (T+Y) 的热重曲线

Fig.4 Thermogravimetric curves of UF, T, Y, Cap (T) and Cap (T+Y) under nitrogen atmosphere: a) weight loss and temperature curves; b) DTG curves (inset i is a part of b)

## 2.2 中性盐雾试验结果分析

图 5 为自修复微胶囊组分、含量不同的破损醇酸清漆防腐涂层的盐雾试验结果, 表 1 为对应试样的编号。防腐涂层破损后, 试验时间达到 110 h 时, CSQQ0 的涂层完全失去保护功能, 基体被严重腐蚀。如图 5b、c 所示, CSQQ1、CSQQ2 的破损处出现了一定程度的腐蚀并不断向划痕周围扩展, 在涂层其他部位也出现了鼓泡现象。相对普通醇酸清漆涂层, 掺杂 Cap (T) 后, 涂层的耐蚀性有了一定程度的提高, 效果不明显。在掺杂双组分囊芯材料的微胶囊后, 涂层受到破坏, 但仍可以在一定时间内具有较好的防护功能, 这可能是由于自修复微胶囊的芯材会从一些未完全包覆的壳材中流出。从图 5d—i 可以看出, 当划痕出现时, CSQQ4 可以对划痕进行修复, 从而较好地保护基体, 达到长期防腐的效果。随着囊芯中 Y 的比例升高, 涂层的自修复效果开始减弱, 在 CSQQ7 与 CSQQ8 上又出现了大量的锈点, 同时也存在修复性较好的部分, 但是整体自修复性能下降。一方面可能由于 Y 超过极限值, 对金属的防腐效果不显著;

另一方面, Y 的比例升高, 可能会破坏 T 成膜的稳定性。在双组分微胶囊自修复涂层中, 随着涂层出现微裂纹, 位于该位置的微胶囊破裂, 释放出桐油和羊毛脂。其中, 桐油起到涂层修复剂作用, 释放后在空气中进行固化反应, 对涂层微裂纹进行修补; 羊毛脂则对金属基体起到缓蚀作用。然而羊毛脂本身是一种疏水性的油溶性表面活性剂, 对材料有极好的润滑和保湿作用, 因此很难固化, 对桐油的固化有一定影响。存在少量 Y 时, 能够使 T 在成膜过程中夹杂部分 Y 形成新的膜层, 而不影响 T 固化修复; 但当 Y 的添加超过一定量时, 由于 Y 基本不固化, 一直保持黏稠状, 且微胶囊中 T 与 Y 均匀混合, 使 T 在成膜过程中的膜层固化速度减慢, 甚至无法固化, 从而丧失自修复作用。

表 1 有划痕的不同试样编号  
Tab.1 Numeration of samples with scratches

Sample	Cap ( T ) content/%	Cap ( T : Y=5 : 1 ) content/%	Cap ( T : Y=4 : 1 ) content/%	Cap ( T : Y=3 : 1 ) content/%
CSQQ0	0	0	0	0
CSQQ1	5	0	0	0
CSQQ2	10	0	0	0
CSQQ3	0	5	0	0
CSQQ4	0	10	0	0
CSQQ5	0	0	5	0
CSQQ6	0	0	10	0
CSQQ7	0	0	0	5
CSQQ8	0	0	0	10

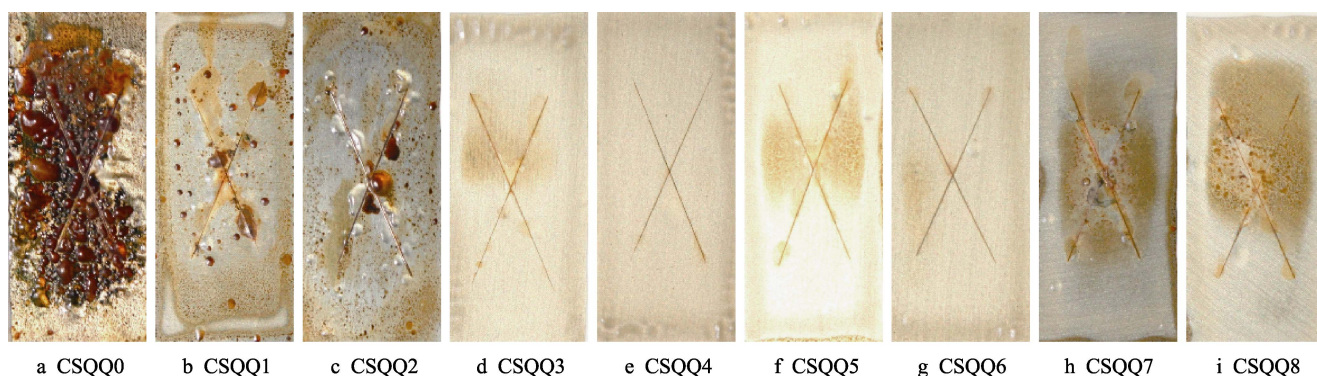


图 5 划痕自修复涂层盐雾 110 h 的照片

Fig.5 Images of scratch self-healing coatings in neutral salt spray for 110 h

图 6 为自修复微胶囊组分、含量不同的完整醇酸清漆防腐涂层的盐雾实验结果, 表 2 为对应完整试样的编号。完整防腐涂层盐雾试验 150 h 后, 可以看出, CSQQ-0 表面出现了大量的鼓泡现象, 并且存在大量均匀的锈点, 表明未掺杂任何微胶囊的醇酸清漆防腐涂层在盐雾 150 h 左右会失去防护功能。CSQQ-1、CSQQ-2 表面也出现了锈点和鼓泡现象 (图 6b、c), 但相比 CSQQ-0 样品, 涂层的整体耐蚀性有了一定的

提高。这可能是由于微米级的胶囊对腐蚀环境的入侵具有一定阻碍作用。从图 6d—i 可以看出, 囊芯中加入 Y 后, 涂层的整体耐蚀性得到了提高。但是随着囊芯中 Y 比例的增加, 涂层的整体防护性能下降, 这可能是由于 Y 含量过高, 影响了 T 的固化修复。在图 6e 中可以看出, CSQQ-4 表面仍然保持完整, 未出现鼓泡和腐蚀现象, 说明此样品涂层的耐蚀性较好。

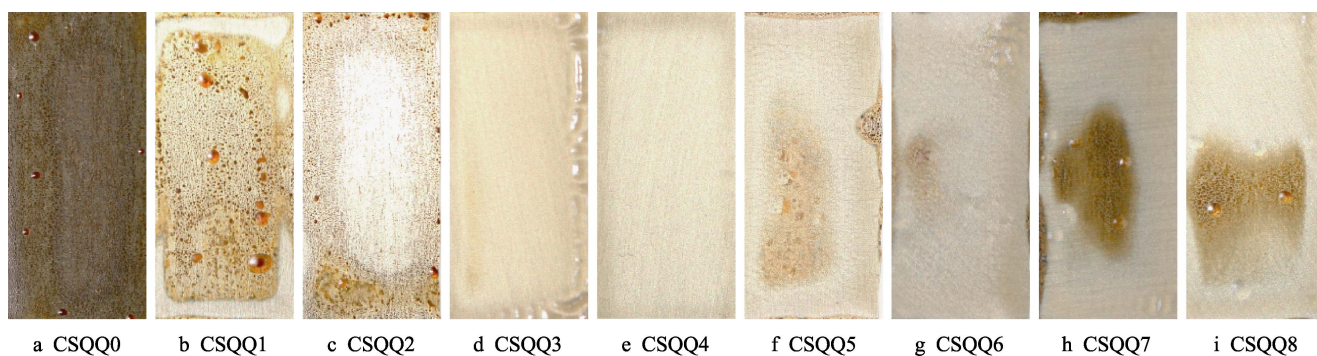


图 6 完整自修复涂层经中性盐雾 150 h 的照片

Fig.6 Images of complete self-healing coatings in neutral salt spray for 150 h



表 2 完整涂层不同试样的编号

Tab.2 Numeration of coating samples without scratches

Sample	Cap ( T ) content/%	Cap ( T : Y=5 : 1 ) content/%	Cap ( T : Y=4 : 1 ) content/%	Cap ( T : Y=3 : 1 ) content/%
CSQQ-0	0	0	0	0
CSQQ-1	5	0	0	0
CSQQ-2	10	0	0	0
CSQQ-3	0	5	0	0
CSQQ-4	0	10	0	0
CSQQ-5	0	0	5	0
CSQQ-6	0	0	10	0
CSQQ-7	0	0	0	5
CSQQ-8	0	0	0	10

### 2.3 碳钢基自修复涂层的电化学测试结果分析

图 7 是碳钢基完整自修复涂层的 EIS 测试结果。从图 7a 可以看出，随着浸泡时间延长，CSQQ-0 的阻抗模值不断减小。在浸泡 51 h 后，阻抗模值下降了一个数量级，膜层阻碍腐蚀环境的能力不断下降；当浸泡 675 h 后，相比完整涂层刚开始浸泡时，阻抗模值下降 2 个数量级，此时涂层失去保护作用，基体被腐蚀。当防腐涂层中只含有 Cap ( T )，加入量为 5% 和 10% 时，防腐涂层的阻抗模值下降缓慢，浸泡至 675 h 时，也可以保持相对高的阻抗模值，如图 7b、c 所示。在防腐涂层中加入 Cap ( T+Y ) 后，从浸泡

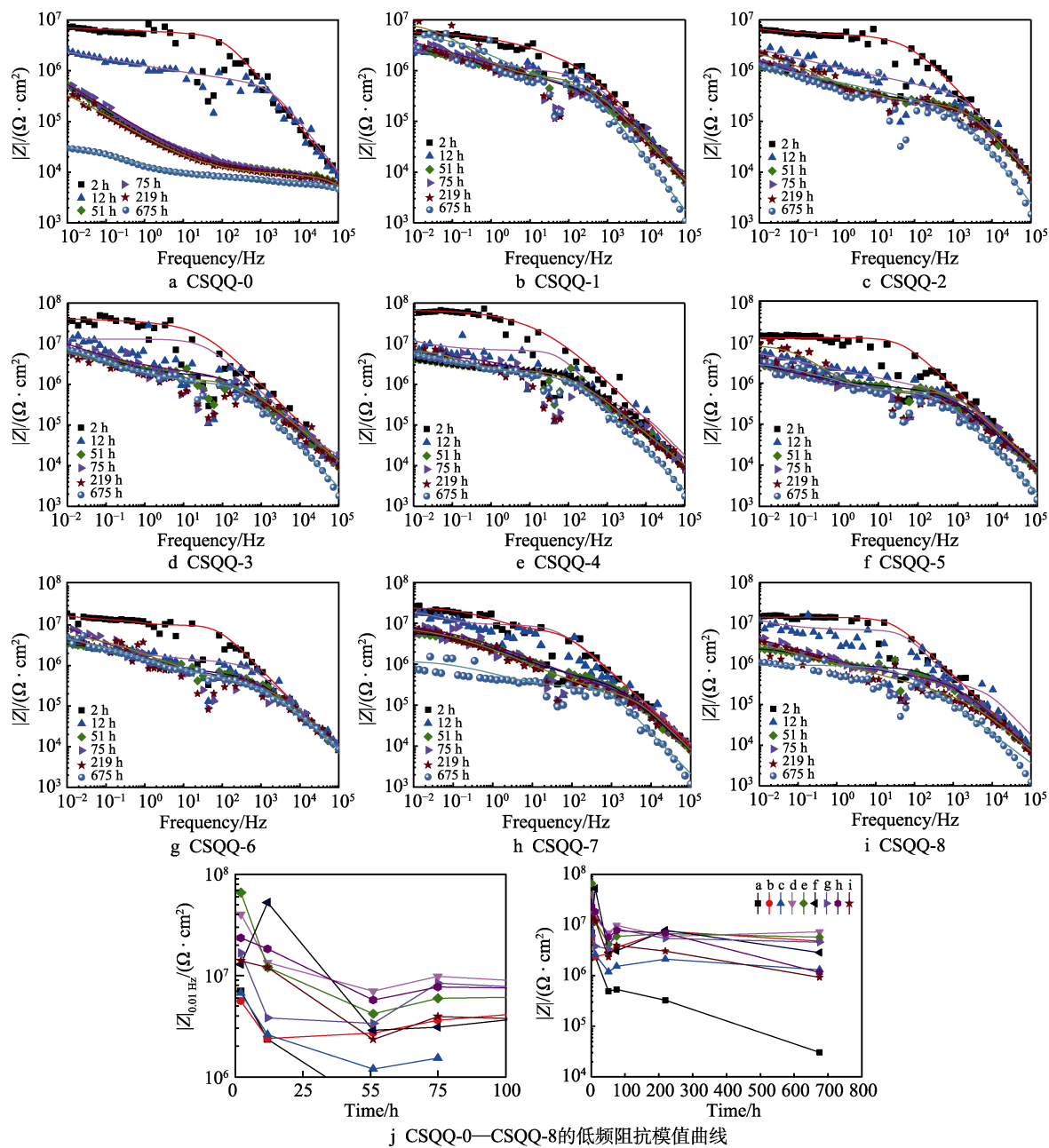


图 7 自修复涂层的电化学阻抗 Bode 谱图  
Fig.7 Bode diagrams of various self-healing coatings: j) low frequency impedance modulus curve of CSQQ-0~CSQQ-8

初期可以看出, 阻抗模值均超过  $10^4 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}^2$ , 说明加入 Cap (T+Y), 可以明显提高涂层的防护作用。但是随着囊芯材料修复剂 T 和金属缓蚀剂 Y 比例的变化, 当 Y 的添加比例增大时, 防腐自修复涂层的阻抗模值下降。这可能是由于浸泡时间不断延长, Y 从微胶囊表面的空隙渗出, 由于浓度高, 不能较好地与基体进行结合成膜, 反而起到相反的作用。从图 7e 可以看出, 浸泡过程中, 整体耐蚀性较好, 当浸泡 675 h 后, 阻抗模值仍较高, 表明 CSQQ-4 具有较好的耐蚀性。这可能源于两方面的原因: 第一, 微胶囊的含量在 10% 时, 可以对防腐涂层起到增强的作用, 若低于此浓度, 微胶囊的增强效果则不明显; 第二, 微胶囊囊芯涂层修复剂和金属缓蚀剂的比例适当, 在长期浸泡过程中, 微胶囊中的金属缓蚀剂有一定程度的渗出, 随着腐蚀介质进入到防腐涂层和基体界面处, 与基体形成保护膜<sup>[25-26]</sup>。

图 7j 为不同试样在天然海水环境中浸泡不同时间低频 (0.01 Hz) 区的阻抗模值图。从图中可以看出, 随着浸泡时间的增加, CSQQ-0 的低频阻抗模值在不断下降, 然而其他试样的低频阻抗模值呈现出先降低后升高的趋势。这可能是由于浸泡前期有机涂层的表面有渗水现象的发生, 但是在海水中浸泡一段时间稳定后, 涂层的保护效果开始显现, 阻止了腐蚀介质入侵, 最后基本保持相对稳定。可以看出, 在浸泡 675 h 后, CSQQ-4 仍然保持较高的低频阻抗模值, 表明在此条件下, 涂层的完整性较好, 可以较好地阻止腐蚀介质侵蚀, 从而起到长期保护基体的作用。

### 3 结论

1) 成功制备出单组分和双组分自修复微胶囊, 并在碳钢表面制备出含有自修复微胶囊的自修复防腐涂层。

2) 通过中性盐雾实验和电化学测试, 筛选出在含 10% Cap (T : Y=5 : 1) 的条件下, 自修复涂层的整体防腐性能得到改善, 自修复效果最佳, 基体可以得到较好保护。

#### 参考文献:

- JENKINS A T A, ARMSTRONG R D. The breakdown in the barrier properties of organic coatings due to filiform corrosion[J]. Corrosion science, 1996, 38(7): 1147-1157.
- SØRENSEN P A, KIIL S, DAM-JOHANSEN K, et al. Anticorrosive coatings: A review[J]. Journal of coatings technology and research, 2009, 6: 135-176.
- KALEDOVÁ A, VESELÝ D, SAPURINA I, et al. Anticorrosion efficiency of organic coatings depending on the pigment volume concentration of polyaniline phosphate [J]. Progress in organic coatings, 2008, 63(2): 228-237.
- LYON S B, BINGHAM R, MILLS D J. Advances in corrosion protection by organic coatings: What we know and what we'd like to know[J]. Progress in organic coatings, 2017, 102: 2-7.
- ALMEIDA E. Surface treatments and coatings for metals. A general overview. 1. Surface treatments, surface preparation, and the nature of coatings[J]. Industrial & engineering chemistry research, 2001, 40(1): 3-14.
- 史洪微, 刘福春, 王震宇, 等. 海洋防腐涂料的研究进展[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2010, 22(1): 43-46.  
SHI Hong-wei, LIU Fu-chun, WANG Zhen-yu, et al. Research progress of corrosion-resisting paints for marine application[J]. Corrosion science and protection technology, 2010, 22(1): 43-46.
- 王晓岗, 张星, 李原芑, 等. 自修复功能防腐涂层研究进展[J]. 功能材料, 2012, 43(19): 2584-2587.  
WANG Xiao-gang, ZHANG Xing, LI Yuan-fan, et al. Research progress on self-healing anticorrosion coating[J]. Journal of functional materials, 2012, 43(19): 2584-2587.
- 吕平, 李华灵, 黄微波. 有机防护涂层老化研究进展[J]. 材料导报, 2011, 25(13): 83-85.  
LYU Ping, LI Hua-ling, HUANG Wei-bo. New progress of the research on organic protective coatings[J]. Materials reports, 2011, 25(13): 83-85.
- WANG W, XU L, LI X, et al. Self-healing mechanisms of water triggered smart coating in seawater[J]. Journal of material chemistry A, 2014, 2: 1914-1921.
- 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.
- WANG W, XU L, LI L. Self-healing ability of smart coating for anticorrosion of reinforcing steel[J]. Applied mechanics and materials, 2013, 357-360: 680-683.
- SRIVASTAVA V, GUPTA M. Approach to self healing in metal matrix composites: A review[J]. Materials today: Proceedings, 2018, 5(9): 19703-19713.
- YANG Y, URBAN M W. Self-healing polymeric materials [J]. Chemical Society Reviews, 2013, 42: 7446-7467.
- WANG W, XU L, LIU F, et al. Synthesis of isocyanate microcapsules and micromechanical behavior improvement of microcapsule shells by oxygen plasma treated carbon nanotubes[J]. Journal of materials chemistry A, 2013, 1: 776-782.
- 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.
- WHITE S R, SOTTOS N R, GEUBELLE P H, et al. Autonomic healing of polymer composites[J]. Nature, 2001, 409(6822): 794-797.
- LANG S, ZHOU Q. Synthesis and characterization of poly(urea-formaldehyde) microcapsules containing linseed oil for self-healing coating development[J]. Progress in organic coatings, 2017, 105: 99-110.