

PUF/PANI-CO 双壁微胶囊的制备及 改性水性环氧涂层的防腐性能

穆建立^{1,2,3}, 李丽娟^{1,2,3}, 姚红蕊^{1,2,3*}, 王娜^{1,2,3*}

(1. 沈阳化工大学 辽宁省特种功能材料合成与制备重点实验室, 辽宁 沈阳 110142; 2. 沈阳市新型功能涂层材料重点实验室, 辽宁 沈阳 110142; 3. 中国-西班牙材料联合实验室, 辽宁 沈阳 110142)

摘要: 以蓖麻油 (CO) 为芯材、脲醛树脂 (PUF) 和聚苯胺 (PANI) 为壁材, 采用原位聚合法和物理沉积法制备了双壁微胶囊 PUF/PANI-CO, 将其添加到水性环氧涂层 (WEC) 中制备了复合涂层 PUF/PANI-CO/WEC。通过 FTIR、XRD 和 SEM 对 PUF/PANI-CO 进行了表征, 采用电化学阻抗谱 (EIS) 和盐雾实验考察了 PUF/PANI-CO/WEC 的防腐性能。结果表明, PUF/PANI-CO 是以 CO 为芯材, PANI 相互交叉沉积在内壁 PUF 外面而形成的致密外壁的双壁微胶囊, 粒径 3~4 μm ; PUF/PANI-CO/WEC 在质量分数为 3.5% 的 NaCl 水溶液中浸泡 30 d 后, 涂层的低频阻抗为 $7.600 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}^2$; PUF/PANI-CO/WEC 与金属基体之间的附着力为 15.64 MPa。PUF/PANI-CO/WEC 的防腐性能源于三方面: PANI/PUF-CO 较好的分散性和稳定性能够有效提高水性环氧涂层的阻隔性; 壁材破裂时释放的芯材能够填补涂层中的缺陷, 从而阻断腐蚀介质的传输路径; PANI 不仅可以提高微胶囊的稳定性, 而且能够促进金属基体表面钝化膜的形成, 延缓腐蚀介质的渗入, 进而对基体起到良好的保护作用。

关键词: 金属腐蚀; 水性环氧树脂; 聚苯胺; 微胶囊; 电化学阻抗谱; 功能材料

中图分类号: TG174.4; U177.2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1003-5214 (2024) 10-2171-09

Preparation of PUF/PANI-CO double-walled microcapsules and anticorrosion performance of modified waterborne epoxy coating

MU Jianli^{1,2,3}, LI Lijuan^{1,2,3}, YAO Hongrui^{1,2,3*}, WANG Na^{1,2,3*}

(1. Liaoning Provincial Key Laboratory for Synthesis and Preparation of Special Functional Materials, Shenyang University of Chemical Technology, Shenyang 110142, Liaoning, China; 2. Shenyang Key Laboratory for New Functional Coating Materials, Shenyang 110142, Liaoning, China; 3. China-Spain Joint Laboratory on Material Science, Shenyang 110142, Liaoning, China)

Abstract: PUF/PANI-CO double-walled microcapsules were prepared by *in-situ* polymerization and physical deposition using castor oil (CO) as core material, urea-formaldehyde resin (PUF) and polyaniline (PANI) as wall materials, characterized by FTIR, XRD and SEM, and then added to waterborne epoxy coating (WEC) for the synthesis of PUF/PANI-CO/WEC composite coating. The corrosion behavior of PUF/PANI-CO/WEC composite coating was analyzed by electrochemical impedance spectroscopy (EIS) and salt spray test. The results showed that PUF/PANI-CO were a double-walled microcapsule with a dense outer wall formed by cross-deposition of PANI on the inner wall of PUF with CO as core material, with a particle size of 3~4 μm . After soaking PUF/PANI-CO/WEC in 3.5% (mass fraction) NaCl solution for 30 d, the low-frequency impedance of the coating was $7.600 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}^2$, while the adhesion between PUF/PANI-CO/WEC and metal matrix was 15.64 MPa. The corrosion resistance of PUF/PANI-CO/WEC

收稿日期: 2023-10-24; 定用日期: 2023-12-12; DOI: 10.13550/j.jxhg.20230899

基金项目: 2021 年辽宁省“揭榜挂帅”科技攻关项目 (2021JH1/10400091); 中国-西班牙材料联合实验室项目 (2022JH2/10700005); 辽宁省教育厅 2021 年度科学研究经费项目-面上项目 (LJKZ0451); 辽宁省科技厅应用基础研究计划项目——环境友好型生物基聚氨酯涂料 (2023JH2/101300229)

作者简介: 穆建立 (2000—), 男, 硕士生, E-mail: jianli_2000@163.com. 联系人: 姚红蕊 (1991—), 女, 讲师, E-mail: hongruiyao@syuct.edu.cn; 王娜 (1977—), 女, 教授, E-mail: iamwangna@syuct.edu.cn.

was attributed to three aspects: PANI/PUF-CO had good dispersion and stability, which could effectively improve the barrier property of water-borne epoxy coating; The core material released when the wall material breaks could fill the defects in the coating, thus blocking the transmission path of the corrosive medium. PANI could improve the stability of microcapsules and promote the formation of passivation film on the surface of metal matrix, delay the infiltration of corrosive media, and thus play a good role in protecting the matrix.

Key words: metal corrosion; waterborne epoxy resin; polyaniline; microcapsules; electrochemical impedance spectroscopy; functional materials

水性环氧涂层 (WEC) 因具有较低的挥发性有机化合物 (VOCs) 含量而被广泛应用于金属防腐蚀领域, 但固化过程中残留的部分亲水官能团及添加剂会导致其耐腐蚀性能下降, 因而对 WEC 进行改性成为了研究热点^[1-4]。

在涂层中添加微胶囊是增强涂层耐腐蚀性能的有效途径^[5-6], 微胶囊是由薄膜包封的微型囊状物, 其内部包裹的物料为芯材, 外部的囊膜为壁材。脲醛树脂 (PUF) 因具有制备工艺简单、成本低、力学性能较好等优点而被广泛用于制备有机微胶囊壁材^[7]。LI 等^[8]通过原位聚合法制备了桐油 (TO)-PUF 单壁微胶囊, 并将其加入涂层中, 提升了涂层的耐腐蚀性能, 增加了涂层的自润滑性能。ZHANG 等^[9]采用原位聚合法合成的环氧树脂-PUF 单壁微胶囊, 也能使环氧涂层具备良好的耐腐蚀性能。然而, 单壁微胶囊存在稳定性差、功能单一等缺点^[10-11]。近年来, 有学者提出了双/多壁微胶囊体系, 此体系可以通过提高微胶囊壁材的力学性能, 降低其与基材复合时的破损率, 进而增强涂层的自修复性能。PARSAEE 等^[12]采用原位聚合法制备的脲醛/聚氨酯双壁微胶囊具有出色的稳定性, 添加此微胶囊的环氧涂层表现出优异的耐腐蚀性。FENG 等^[13]采用界面聚合和原位聚合两步法制备了聚氨酯/聚苯胺 (PU/PANI) 双壁微胶囊, 研究表明, PANI 引入微胶囊壁结构中有助于促进金属基体表面形成钝化膜, 阻止腐蚀介质渗透, 因此, 环氧树脂涂层中加入 PU/PANI 双壁微胶囊后具有优异的防腐性能。尽管双壁微胶囊呈现出优异的性能和广阔的应用前景, 但其制备工艺不够成熟, 且在壁材选择上需要权衡两层囊壁材料间的作用力、相容性等问题, 故相关研究进展缓慢, 报道较少^[14-18]。

本文拟采用原位聚合法合成以蓖麻油 (CO) 为芯材的脲醛树脂单壁微胶囊 (PUF-CO), 并通过物理沉积法在 PUF-CO 上负载聚苯胺, 制备聚苯胺改性脲醛树脂双壁微胶囊 (PUF/PANI-CO), 考察分别加入两种微胶囊后的 WEC 的防腐性能, 以为微胶囊用于 WEC 的研究提供助力。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

十二烷基苯磺酸钠 (SDBS)、间苯二酚、蓖麻油 (CO)、过硫酸铵 (APS)、七水合硫酸钴 ($\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), 分析纯, 天津市大茂化学试剂有限公司; 氯化铵, 分析纯, 天津市富宇精细化工有限公司; 尿素、盐酸 (质量分数 37%), 分析纯, 国药集团化学试剂有限公司; 甲醛 (质量分数 37%), 分析纯, 山东优索化工科技有限公司; 苯胺 (ANI)、聚乙烯醇 (PVA, 相对分子质量 2.05×10^5), 分析纯, 阿拉丁试剂 (上海) 有限公司; 水性环氧树脂 (6520-WH-53A)、多胺固化剂 (8545-W-52), 美国 Hexion 公司。

Magna-IR560 型傅里叶变换红外光谱仪 (FTIR), 美国 Nicolet 公司; D8 Advance 型 X 射线衍射仪 (XRD), 德国 Bruker 公司; JSM-6360LV 型扫描电子显微镜 (SEM), 日本 JEOL 公司; AUTOLAB 84362 型电化学工作站, 瑞士 Metrohm 公司; YWX/Q-150 型循环腐蚀盐雾试验箱, 金坛市金鹰环境试验设备公司; PosiTest AT 型拉拔式附着力测试仪, 美国 DeFisko 公司。

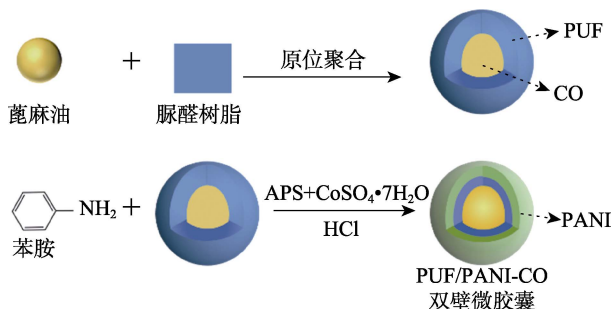
1.2 方法

1.2.1 微胶囊的制备

单壁微胶囊 PUF-CO 的制备: 向装有 75 mL 去离子水的烧杯中加入 5 mL 质量分数为 1% 的 SDBS 水溶液和 3 mL 质量分数为 5% 的 PVA 水溶液, 搅拌 5 min 后加入 0.15 g 氯化铵、1.50 g 尿素、0.15 g 间苯二酚和 3.00 g CO; 用盐酸 (1 mol/L) 调节上述混合液 pH 至 3.5 后, 加入 3.8 g 甲醛, 并将温度升高至 55 °C, 恒温反应 4 h; 反应结束后, 过滤、用去离子水洗涤滤饼, 将滤饼置于 50 °C 烘箱中干燥 12 h, 获得单壁微胶囊 PUF-CO。

双壁微胶囊 PUF/PANI-CO 的制备: 在磁力搅拌条件下, 将 0.93 g 苯胺在盐酸 (1 mol/L, 100 mL) 溶液中溶解 12 h, 制备苯胺盐酸溶液; 然后, 取 3.00 g 的 PUF-CO 添加到苯胺盐酸溶液中, 随后将混合

溶液转移到三颈烧瓶中;同时,取 2.28 g APS 和 0.075 g $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 依次加入到盐酸 (1 mol/L, 50 mL) 中,待其充分溶解后转移到上述三颈烧瓶中;将三颈烧瓶置于 25 °C 水浴锅中,搅拌反应 24 h (500 r/min);最后,过滤,用去离子水洗涤滤饼,将滤饼置于 50 °C 烘箱中干燥 24 h,获得双壁微胶囊 PUF/PANI-CO。其制备过程如下所示。



1.2.2 复合涂层的制备

首先,在 4.00 g 去离子水中加入 0.20 g 的 PUF-CO,超声 (120 W) 处理 30 min 后得到 PUF-CO 水分散液。然后,向上述分散液中加入 20.00 g 水性环氧树脂,机械搅拌 15 min 后再加入 8.00 g 多胺固化剂,制备得到 PUF-CO 改性环氧复合涂料。最后,利用喷涂法将配制的复合涂料喷涂在 50 mm×50 mm×2 mm 的 Q235 碳钢表面,室温固化 7 d 后,得到厚度约为 100 μm 的 PUF-CO/WEC 复合涂层。

添加 PUF/PANI-CO 制备的复合涂层 PUF/PANI-CO/WEC 和不添加任何微胶囊的纯水性环氧涂层 WEC 的制备方法同上,3 种涂层配方如表 1 所示。

表 1 涂层配方表
Table 1 Coating formula table

涂层	物料加入量/g			
	水性环氧树脂	微胶囊	固化剂	去离子水
WEC	20.00	—	8.00	4.00
PUF-CO/WEC	20.00	0.20	8.00	4.00
PUF/PANI-CO/WEC	20.00	0.20	8.00	4.00

注:“—”代表未加入。

1.3 结构表征与性能测试

FTIR 表征:采用 KBr 压片法,波数范围 4000~400 cm^{-1} 。XRD 表征:以 $\text{Cu K}\alpha$ 为射线源,扫描范围 10°~80°,扫描速率 2.4 (°)/min。采用 SEM 观察试样表面形貌。

使用电化学工作站进行电化学性能测试,在开路电位下进行测量,测量频率范围 $1.0 \times 10^{-2} \sim 1.0 \times 10^5$ Hz,使用三电极体系电解池,辅助电极为铂电极,参比电极为饱和甘汞电极 (SCE),使用 ZSimpWin 阻抗分析软件拟合电化学阻抗谱 (EIS)。

附着力通过拉拔式附着力测试仪并按照 ASTM D4541-02—2019 标准进行测量,单位为 MPa,压力系统经过 NIST 校准,精度为 $\pm 1\%$ (满量程)。根据 GB/T 1771—2007 《色漆和清漆 耐中性盐雾性能的测定》,采用盐雾试验箱对涂层耐盐雾性能进行测试,测试溶液为质量分数 5.0% 的 NaCl 水溶液。

2 结果与讨论

2.1 FTIR 分析

图 1 为 PUF-CO 和 PUF/PANI-CO 的 FTIR 谱图。

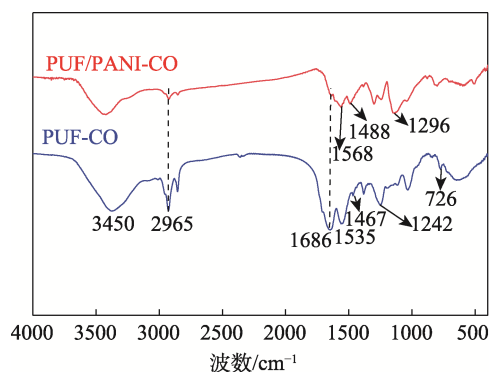


图 1 PUF-CO 和 PUF/PANI-CO 的 FTIR 谱图

Fig. 1 FTIR spectra of PUF-CO and PUF/PANI-CO

从图 1 可以看出,3450 cm^{-1} 处为 CO 中—OH 的伸缩振动峰,1686 cm^{-1} 处为 CO 中酯基的 C=O 键的伸缩振动峰;同时,在 1467、1242 和 726 cm^{-1} 处是 CO 中 C=C 上 C—H 键的伸缩振动峰^[19]。2965、1535 cm^{-1} 处分别为 PUF 中 C—H 键的拉伸振动峰和 N—H 键的弯曲振动峰,说明 PUF 壁材已形成^[20]。此外,PUF/PANI-CO 谱图中不仅含有 PUF-CO 的特征吸收峰,而且在 1568 和 1488 cm^{-1} 处出现对应于 PANI 中醌环和苯环的主链 C=C 的伸缩振动峰以及 1296 cm^{-1} 处对应于芳香胺中 C—N 键的拉伸振动峰^[21-22],表明 PANI 成功沉积在微胶囊表面。

2.2 XRD 分析

图 2 为 PUF-CO 和 PUF/PANI-CO 的 XRD 谱图。

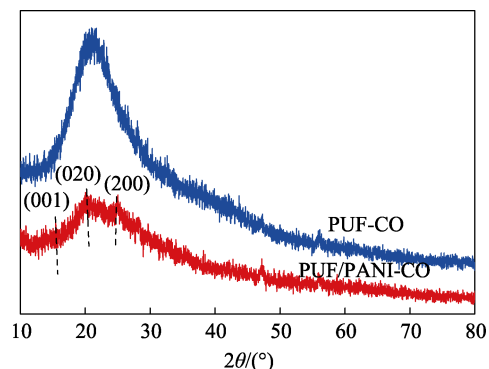


图 2 PUF-CO 和 PUF/PANI-CO 的 XRD 谱图

Fig. 2 XRD patterns of PUF-CO and PUF/PANI-CO

从图 2 可以看出, PUF-CO 和 PUF/PANI-CO 在 $2\theta=21.96^\circ$ 处均存在一个较强峰, 这是因为, PUF 树脂中包含半结晶性质的胶体区域, 存在氢键作用力使分子保持在结晶态^[23]。与 PUF-CO 相比, PUF/PANI-CO 在 $2\theta=14.24^\circ$ 、 20.41° 和 25.18° 处出现 3 个新衍射峰, 分别对应于 PANI 中的(001)、(020)和(200)晶面^[24], 再次表明, PANI 成功沉积在 PUF-CO 微胶囊表面。

2.3 表面形貌分析

图 3 为 PUF-CO 和 PUF/PANI-CO 的 SEM 图。

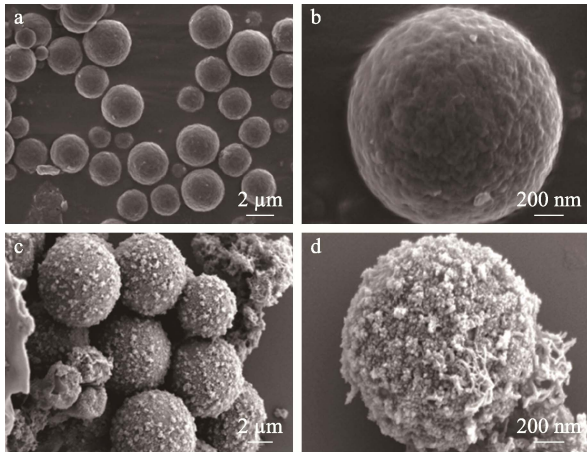


图 3 PUF-CO (a, b) 和 PUF/PANI-CO (c, d) 的 SEM 图
Fig. 3 SEM images of PUF-CO (a, b) and PUF/PANI-CO (c, d)

从图 3a、b 可以看出, PUF-CO 的分散性较好, 无团聚现象, 表面呈现出较为规则的球形。其粒径主要分布在 $0.5\sim 1.5\ \mu\text{m}$, 微胶囊表面致密且存在褶皱。从图 3c、d 可以看出, PUF/PANI-CO 粒径在 $3\sim 4\ \mu\text{m}$, 表面较为粗糙且部分团聚, 这是因为, PUF-CO 微胶囊表面被 PANI 覆盖的缘故。相较于 PUF-CO, PUF/PANI-CO 表面出现了粗糙层, 该层即为 PANI 相互交叉沉积在 PUF 层外而形成的致密外壁。

2.4 EIS 分析

图 4 为 3 种涂层在质量分数为 3.5% 的 NaCl 水

溶液中加速腐蚀 30 d 内腐蚀电位 (OCP) 值的变化。OCP 值与腐蚀倾向密切相关, OCP 值越小, 腐蚀介质在涂层中扩散越快^[25]。

从图 4 可以看出, 所有涂层的 OCP 值在初始浸泡时都为负值, 这与水性环氧树脂本身的性质有关。与 WEC 相比, PUF-CO/WEC 和 PUF/PANI-CO/WEC 都具有较高的 OCP 值, 说明微胶囊改性可以降低 WEC 的腐蚀倾向。在浸泡 15 d 后, WEC 腐蚀电位显著负移, 最后趋于稳定 (约 $-0.63\ \text{V}$), 这表明 WEC 已经遭到严重破坏, 防护性能丧失。与之形成鲜明对比的是, PUF-CO/WEC 和 PUF/PANI-CO/WEC 的腐蚀电位仅略有降低 (约 $-0.15\ \text{V}$), 且始终远高于 WEC, 说明 PUF-CO 和 PUF/PANI-CO 均可以增强 WEC 的防护性能。

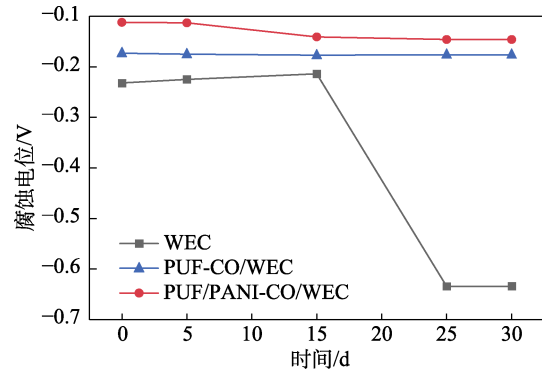
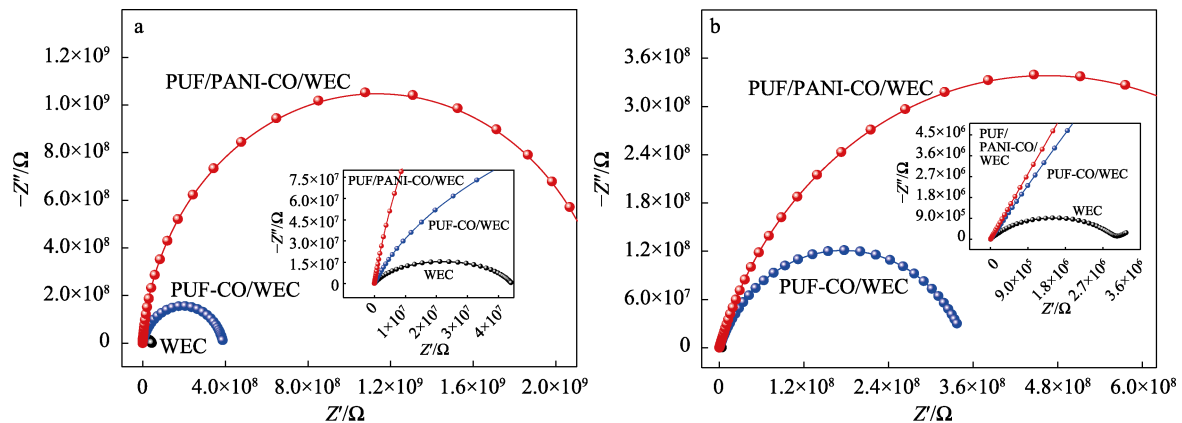


图 4 3 种涂层腐蚀电位随时间的变化
Fig. 4 Variation of corrosion potential of three coatings with time

图 5 为 3 种涂层在质量分数为 3.5% 的 NaCl 水溶液中浸泡不同时间 (0、15、25、30 d) 的 Nyquist 图。通常情况下, Nyquist 图中阻抗弧半径越大, 涂层耐侵蚀能力越强^[26]。从图 5 可以看出, PUF-CO/WEC 和 PUF/PANI-CO/WEC 的阻抗弧的半径均比 WEC 大, 这表明添加微胶囊后, WEC 的阻隔效果得到增强, 尤其是 PUF/PANI-CO/WEC 更为显著。



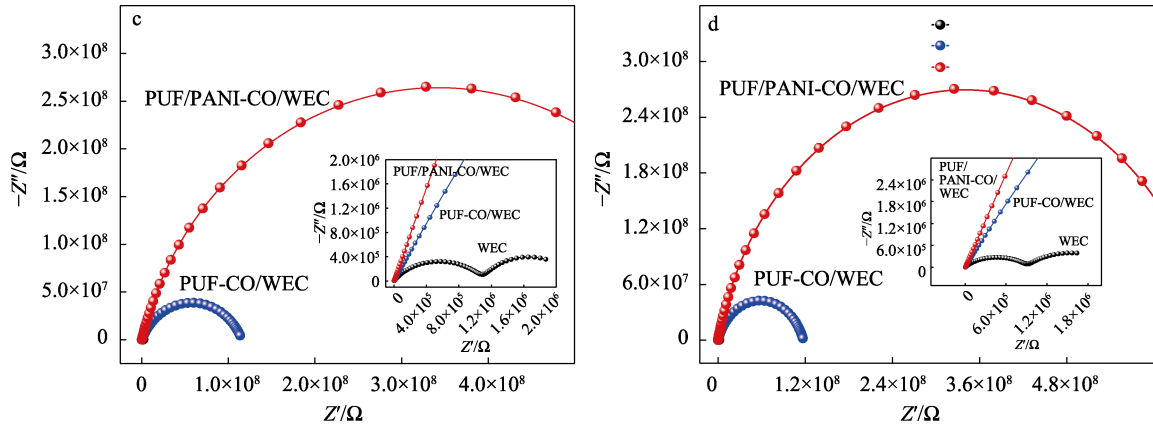


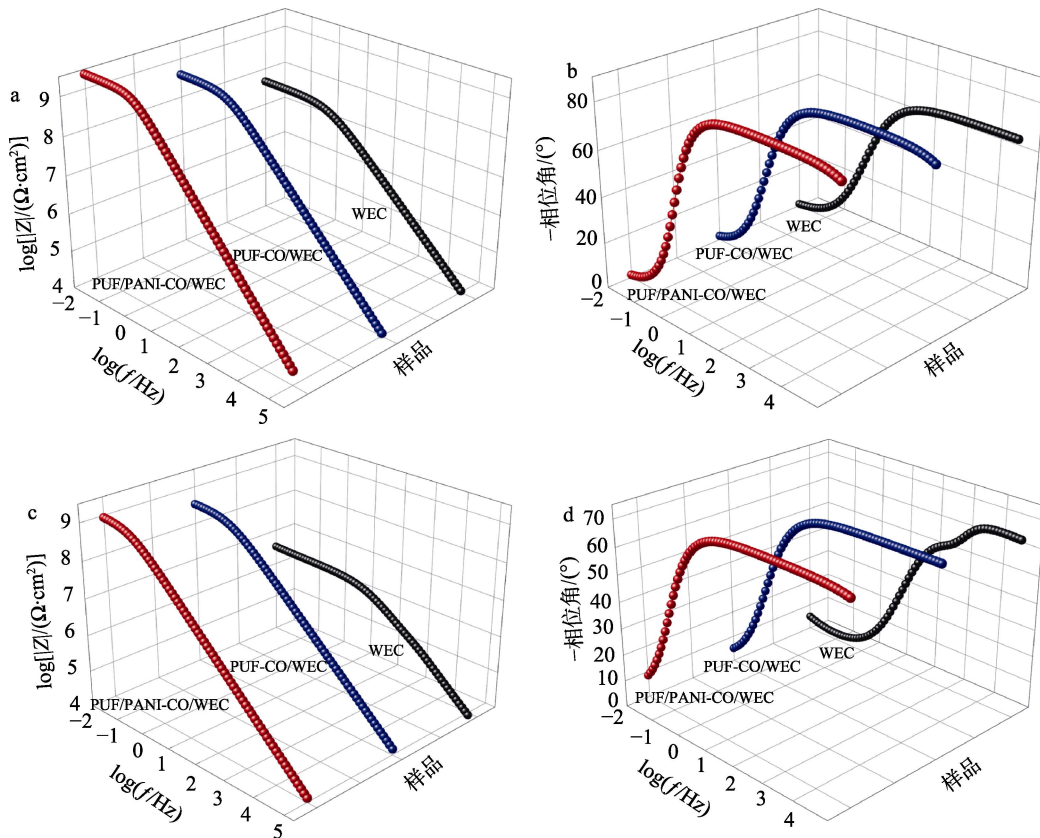
图 5 3 种涂层在不同浸泡时间下的 Nyquist 图

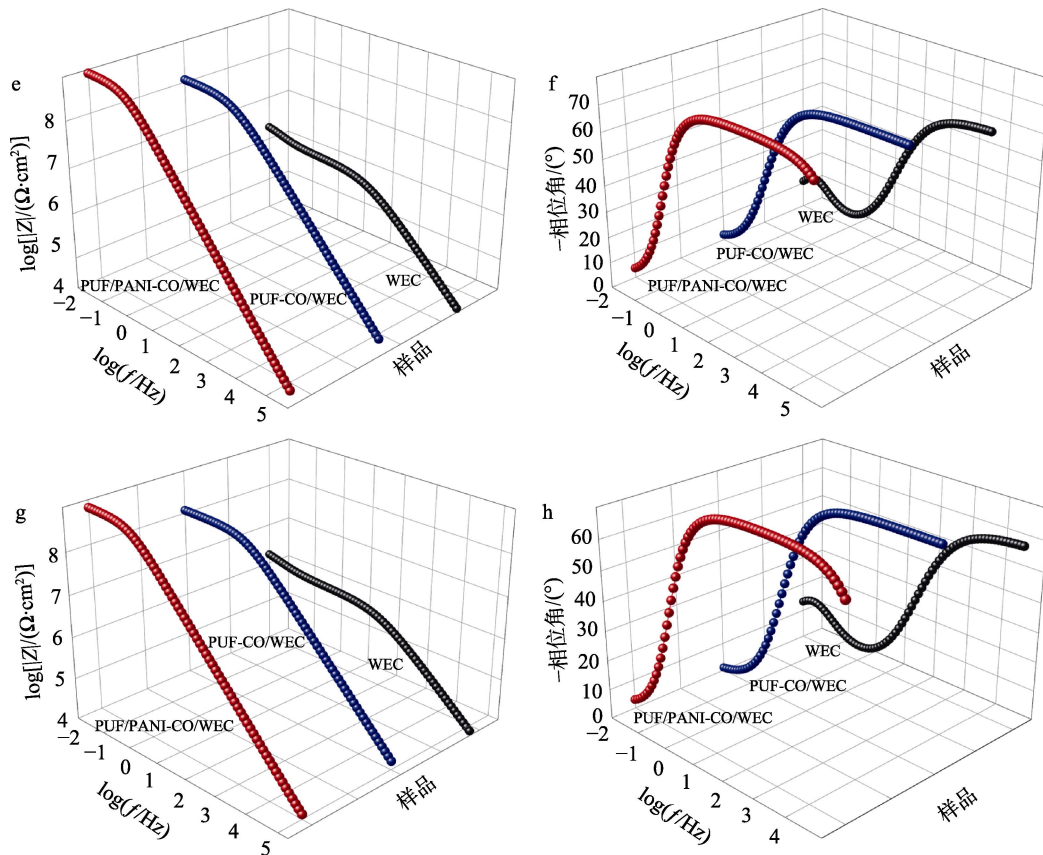
Fig. 5 Nyquist diagrams of three coatings at different soaking time

随着浸泡时间的增加,涂层的阻抗弧半径均呈下降趋势,表明腐蚀性介质已经逐渐侵入涂层内部,涂层的阻隔效果逐渐变弱。此外,WEC在浸泡15 d后出现了第2个时间常数(图5b),说明WEC涂层下的基体已经受到严重腐蚀。在两种复合涂层中,PUF/PANI-CO/WEC始终具有最大的阻抗弧,说明PUF/PANI-CO可以显著提高涂层的防腐性能,这与聚苯胺自身的导电性以及双壁微胶囊的稳定性密切相关。

图6为3种涂层在质量分数为3.5%的NaCl水溶液中浸泡不同时间的Bode图。考虑到最低频率阻抗模值($Z_{f=0.01\text{Hz}}$)常用于评价涂层对基体的防护性

能,表2列出了对应于Bode图(图6a、c、e和g)的 $Z_{f=0.01\text{Hz}}$ 值^[27]。从图6和表2可以看出,浸泡前期(0~15 d时),所有涂层的 $Z_{f=0.01\text{Hz}}$ 值都会快速下降,浸泡至25 d后,趋于稳定。其中,WEC的 $Z_{f=0.01\text{Hz}}$ 值下降最为明显,在Bode图中低频区域就出现第2个时间常数(图6d),这与其Nyquist图结果一致(图5b)。通常,Bode图中高频区域的时间常数对应于涂层电阻和电容,反映涂层的耐腐蚀性;中低频区域的时间常数则对应于金属-涂层间的电荷转移电阻和双电层电容,反映界面处发生的腐蚀过程^[28-29]。





a、b—0 d；c、d—15 d；e、f—25 d；g、h—30 d

图 6 3 种涂层在不同浸泡时间下的 Bode 图

Fig. 6 Bode diagrams of three coatings at different soaking time

表 2 3 种涂层在不同时间下的最低频率阻抗模值

Table 2 The lowest frequency impedance modulus of three coatings at different time

涂层	最低频率阻抗模值/($\times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}^2$)			
	0 d	15 d	25 d	30 d
WEC	0.427	0.032	0.019	0.017
PUF-CO/WEC	4.694	3.850	1.230	1.270
PUF/PANI-CO/WEC	20.770	9.846	7.125	7.600

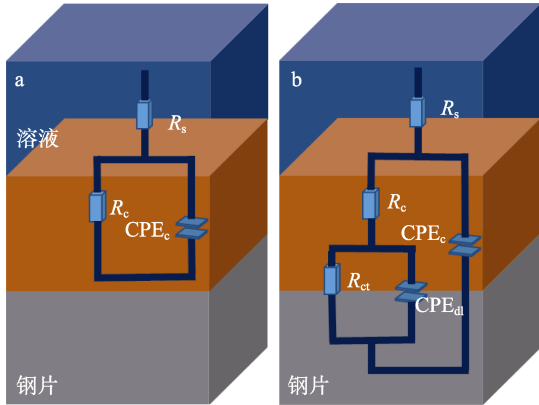
PUF-CO/WEC 和 PUF/PANI-CO/WEC 浸泡 30 d 后仍仅有一个时间常数,表明复合涂层体系具有良好的保护作用,尤其是 PUF/PANI-CO/WEC,其 $Z_{f=0.01\text{Hz}}$ 值 ($7.600 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}^2$) 显著高于 PUF-CO/WEC ($1.270 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}^2$) 和 WEC ($1.680 \times 10^6 \Omega \cdot \text{cm}^2$),说明 PUF/PANI-CO 在提高涂层的耐腐蚀性方面具有积极作用。

图 7 为对不同腐蚀时间的涂层电化学结果进行拟合采用的等效电路 (EEC),其中,图 7a 用于拟合初始阶段涂层无腐蚀或有轻微腐蚀样品的 EIS 结果,图 7b 用于拟合浸渍后有明显腐蚀的涂层样品 EIS 结果。图 8a 和图 8b 分别为各涂层电阻 (R_c) 和各涂层电容 (CPE_c) 值随浸泡时间的变化曲线。

一般情况下,涂层的渗透阻力可以用 R_c 来反映,由于腐蚀性离子、水和氧分子通过涂层的孔隙渗透,

R_c 总是随着浸泡时间的增加而降低^[30]。从图 8a 可以看出,在浸泡的 30 d 内,WEC 的 R_c 值从 $4.42 \times 10^7 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 逐渐下降到 $9.15 \times 10^5 \Omega \cdot \text{cm}^2$,说明 WEC 具有非常低的渗透阻力,电解质可以通过其固有的微孔轻松渗透至金属基体,从而在短时间内发生电化学反应。与 WEC 相比,PUF-CO/WEC 和 PUF/PANI-CO/WEC 的 R_c 值的变化相对稳定,表明微胶囊可以有效地发挥其在树脂中的物理屏蔽作用,延缓腐蚀介质向涂层内部扩散,从而抑制涂层-基体界面处的腐蚀反应。特别是,PUF/PANI-CO/WEC 的 R_c 值在浸泡 30 d 后仅从初始的 $2.27 \times 10^9 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 下降到 $6.79 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}^2$,这可归因于 PANI 促进基体表面形成了钝化层,进一步提高了涂层的耐腐蚀性^[31-32]。

通常在腐蚀测试过程中,随着水和电解质的不断渗透,CPE_c 值一般呈增大趋势^[33-34]。从图 8b 可以看出,WEC 的初始 CPE_c 值高于其他两种复合涂层,表明 WEC 中残留的亲水官能团较多,并且由于其具有较高孔隙率,水向涂层内部扩散速率大,涂层屏蔽性能较差,故其 CPE_c 值在测试过程中增加最为显著。相比之下,PUF/PANI-CO/WEC 的 CPE_c 值始终保持最低,说明 PUF/PANI-CO/WEC 的吸水率最小,具有优异的屏蔽性能^[35-37]。



注: R_s 为溶液电阻, R_{ct} 为电荷转移电阻, CPE_{dl} 则代表涂层/基体界面处形成的双电层电容

图 7 涂层的拟合电路图

Fig. 7 Fitting circuit diagrams of the coating

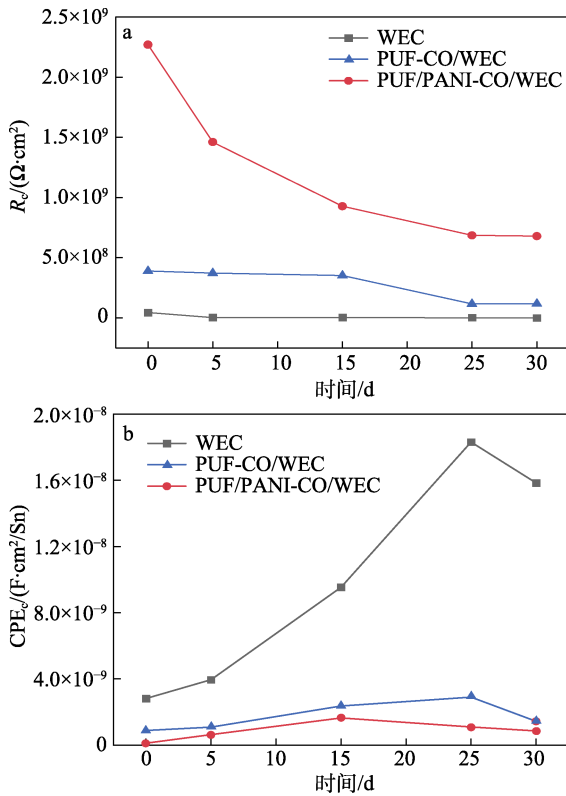


图 8 3 种涂层在不同浸泡时间下的 R_c (a) 和 CPE_c (b)
Fig. 8 R_c (a) and CPE_c (b) of three coatings at different soaking time

2.5 附着力测试分析

图 9 为 3 种涂层样品的附着力测试结果。

涂层与金属基体之间的附着力是影响涂层防腐性能的关键要素之一^[38-39]。从图 9 可以看出, WEC 的附着力为 10.41 MPa, 添加了 PUF-CO 后的 PUF-CO/WEC 的附着力略有升高 (13.85 MPa), 这是因为, PUF-CO 作为填料添加到 WEC 内, PUF 囊壁外残留的—NH₂ 能够参与 WEC 的固化, 提高树脂的交联密度, 进而减小涂层孔隙率, 提高涂层附着

力; 同时, 金属基体表面存在的—OH 也可与 PUF 囊壁外残留的—CH₂OH 发生化学作用, 进一步增强涂层附着力^[40-41]。而添加 PUF/PANI-CO 微胶囊后的 PUF/PANI-CO/WEC 附着力最高 (15.64 MPa), 推测其主要与 PANI 改性的 PUF-CO 双壁微胶囊能够在 WEC 中均匀稳定分散有关, 深层次的作用机理尚不明确。

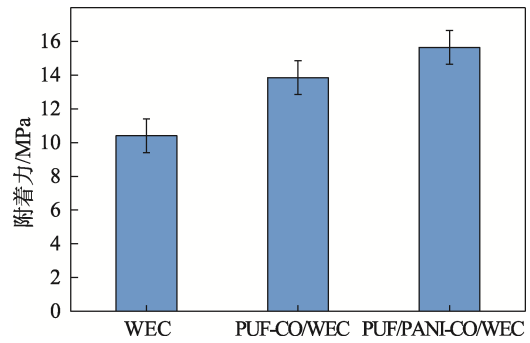
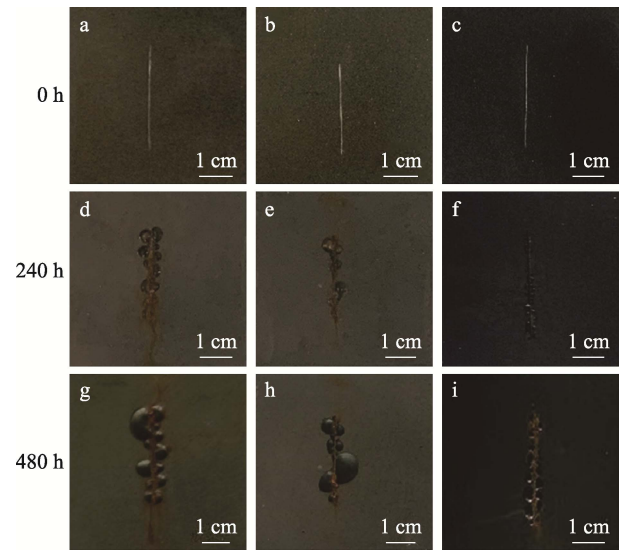


图 9 3 种涂层的附着力

Fig. 9 Adhesion of three coatings

2.6 盐雾测试分析

图 10 为 3 种涂层样品在质量分数为 5.0% 的 NaCl 盐雾气氛条件下暴露不同时间后的表面形貌。



a、d、g—WEC; b、e、h—PUF-CO/WEC; c、f、i—PUF/PANI-CO/WEC

图 10 3 种涂层的盐雾测试结果

Fig. 10 Salt spray test results of three coatings

通过盐雾实验可以直观地检验复合涂层的防腐性能。从图 10 可以看出, WEC 暴露 240 h 后, 在人工划痕区附近出现明显的腐蚀产物 (图 10d), 480 h 后 WEC 样品表面腐蚀区域进一步扩大 (图 10g), 说明金属-涂层界面已经发生严重的腐蚀。而 PUF-CO/WEC 在暴露 240 h 后, 人工划痕区附近有部分腐蚀产物 (图 10e), 这说明微胶囊的加

入有助于提高 WEC 对金属基体的保护能力。然而, 随暴露时间增至 480 h, PUF-CO/WEC 样品表面也因腐蚀形成了明显的起泡区(图 10h), 说明单壁微胶囊对涂层长期防护性能的提升不明显。相较于以上两种涂层, PUF/PANI-CO/WEC 样品在暴露 240 h 后, 划痕区的腐蚀产物最少(图 10f), 480 h 后的涂层表面腐蚀程度仅略有加深, 没有出现如图 10h 所示的大气泡, 说明 PANI/PUF-CO 双壁微胶囊改性的 WEC 拥有优越的长期防腐性能。这是因为, PANI/PUF-CO 双壁微胶囊具有较好的分散性和稳定性, 能够有效提高 WEC 的阻隔性; 其次, PUF/PANI-CO/WEC 中均匀分散的双壁微胶囊是在服役期间, 壁材破裂时释放的芯材能够填补涂层中的缺陷, 从而阻断腐蚀介质的传输路径; 这还与 PANI 自身的物化性质有关, PANI 作为微胶囊外壁不仅可以提高微胶囊的稳定性, 而且其能够促进金属基体表面钝化膜的形成, 延缓腐蚀介质的渗入, 进而对基体起到良好的保护作用^[42-43]。

3 结论

(1) FTIR、XRD、SEM 对单壁微胶囊 PUF-CO 和双壁微胶囊 PUF/PANI-CO 的表征证明成功合成了两种微胶囊。

(2) PUF-CO/WEC 和 PUF/PANI-CO/WEC 两种复合涂层的耐腐蚀性能均高于纯 WEC。其中, PUF/PANI-CO/WEC 的耐腐蚀性能最佳: 浸泡 30 d 后涂层的 $Z_{f=0.01\text{Hz}}$ 值仍可达到 $7.600 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}^2$, 远高于 PUF-CO/WEC 和 WEC (1.270×10^8 和 $1.680 \times 10^6 \Omega \cdot \text{cm}^2$); 与金属基体之间的附着力 (15.64 MPa) 也高于 PUF-CO/WEC 和 WEC (13.85 和 10.41 MPa)。

(3) PANI/PUF-CO 双壁微胶囊较好的分散性和稳定性能够有效提高 WEC 的阻隔性; 壁材破裂时释放的芯材能够填补涂层中的缺陷, 从而阻断腐蚀介质的传输路径; PANI 作为微胶囊外壁不仅可以提高微胶囊的稳定性, 而且其能够促进金属基体表面钝化膜的形成, 延缓腐蚀介质的渗入, 进而对基体起到良好的保护作用。

参考文献:

- [1] DOU B J, XIAO H, LIN X, *et al.* Investigation of the anti-corrosion properties of fluorinated graphene-modified waterborne epoxy coatings for carbon steel[J]. *Coatings*, 2021, 11(11): 254.
- [2] LIN D, WANG X, ZHANG M, *et al.* A robust and eco-friendly waterborne anti-corrosion composite coating with multiple synergistic corrosion protections[J]. *Composites Part B: Engineering*, 2022, 232: 109624.
- [3] LIN Y F (林一峰). A review on anti-corrosion of waterborne epoxy resin coatings[J]. *Shandong Chemical Industry (山东化工)*, 2022, 51(24): 67-69.
- [4] YU R (余嵘), LEI H (雷欢), ZHOU X T (周欣桐), *et al.* Study of corrosion resistance of modified GO/SiO₂ epoxy coatings in simulated geothermal water[J]. *Contemporary Chemical Industry (当代化工)*, 2023, 52(1): 87-91, 96.
- [5] XU Y (徐月), WANG Y (王颖), GAO H (高虹), *et al.* Study on the preparation of novel pH-responsive microcapsule materials by emulsion-template method[J]. *New Chemical Materials (化工新型材料)*, 2023, 51(S1): 284-288.
- [6] LIU X Y (刘晓英), RUAN W L (阮文琳), ZHANG Y X (张育新), *et al.* Inorganic-organic hybrid microcapsules: Preparation technology and application in anti-wear and corrosion resistant coatings[J]. *Material Reports (材料导报)*, 2023, 37(9): 261-269.
- [7] FAN W J (樊伟杰). Cooperative self-healing mechanism of shape memory polyurethane and microcapsules[D]. Qingdao: Institute of Oceanography, Chinese Academy of Sciences (中国科学院大学: 中国科学院海洋研究所), 2019.
- [8] LI Y H, CUI Y X, LI Z K, *et al.* Fabrication of microcapsules containing dual-functional tung oil and properties suitable for self-healing and self-lubricating coatings[J]. *Progress in Organic Coatings: An International Review Journal*, 2018, 115: 164-171.
- [9] ZHANG C, WANG H R, ZHOU Q X. Preparation and characterization of microcapsules based self-healing coatings containing epoxy ester as healing agent[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2018, 125: 403-410.
- [10] MA Y J (马英杰). Preparation and tribological properties of high temperature resistant double wall self-lubricating microcapsules[D]. Daqing: Northeast Petroleum University (东北石油大学), 2020.
- [11] ZHOU G, JIANG W J, LI S L, *et al.* Preparation and performance analysis of dopamine hydrochloride functionalized E-51@MPF/SiO₂ double-wall microcapsules for microcracks self-healing in cement-based materials[J]. *Construction and Building Materials*, 2022, 325: 126622.
- [12] PARSAEE S, MIRABEDINI S M, FARNOOD R, *et al.* Development of self-healing coatings based on urea-formaldehyde/polyurethane microcapsules containing epoxy resin[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2020, 137(41): 49663.
- [13] FENG Y Y, CUI Y X, ZHANG M J, *et al.* Preparation of tung oil-loaded PU/PANI microcapsules and synergistic anti-corrosion properties of self-healing epoxy coatings[J]. *Macromolecular Materials and Engineering*, 2021, 306(2): 2000581.
- [14] LI P H, LU Z, MA K X, *et al.* UV-triggered self-healing SiO₂/PDA hybrid microcapsules with both enhanced UV-shielding ability and improved compatibility for epoxy resin coating[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2022, 163: 106636.
- [15] MIRABEDINI S M, ESFANDEH M, FARNOOD R R, *et al.* Amino-silane surface modification of urea-formaldehyde microcapsules containing linseed oil for improved epoxy matrix compatibility. Part I: Optimizing silane treatment conditions[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2019, 136: 105242.
- [16] HE Z L, JIANG S, AN N, *et al.* Self-healing isocyanate microcapsules for efficient restoration of fracture damage of polyurethane and epoxy resins[J]. *Journal of Materials Science*, 2019, 54: 8262-8275.
- [17] OZBEK Z A, ERGNÜL P G. Optimisation of wall material composition of freeze-dried pumpkin seed oil microcapsules: Interaction effects of whey protein, maltodextrin, and gum arabic by D-optimal mixture design approach[J]. *Food Hydrocolloids*, 2020, 107: 105909.
- [18] CAI C C, MA R J, DUAN M W, *et al.* Preparation and antimicrobial activity of thyme essential oil microcapsules prepared with gum arabic[J]. *RSC Advances*, 2019, 9(34): 19740-19747.
- [19] BUTSTRAEN C, SALAUEN F, DEVAUX E, *et al.* Sol-gel microencapsulation of oil phase with Pickering and nonionic surfactant based emulsions[J]. *Powder Technology An International Journal on the Science & Technology of Wet & Dry Particulate Systems*, 2015, 284: 237-244.
- [20] NAJJAR R, KATOURANI S A, HOSSEINI M G. Self-healing and corrosion protection performance of organic polysulfide@urea-formaldehyde resin core-shell nanoparticles in epoxy/PANI/ZnO

- nanocomposite coatings on anodized aluminum alloy[J]. *Progress in Organic Coatings: An International Review Journal*, 2018, 124: 110-121.
- [21] FENG Y Y, CUI Y X, ZHANG M J, *et al.* Preparation of tung oil-loaded PU/PANI microcapsules and synergetic anti-corrosion properties of self-healing epoxy coatings[J]. *Macromolecular Materials and Engineering*, 2021, 306(2): 2000581.
- [22] LIU P, LIU W M, XUE Q J. *In situ* chemical oxidative graft polymerization of aniline from silica nanoparticles[J]. *Materials Chemistry & Physics*, 2004, 87(1): 109-113.
- [23] CHEN S W, LU X C, PAN F, *et al.* Preparation and characterization of urea-formaldehyde resin/reactive montmorillonite composites[J]. *Journal of Wuhan University of Technology-Mater Sci Ed*, 2017, 32(4): 783-790.
- [24] RAMESAN M T, SAMPREETH T. *In situ* synthesis of polyaniline/Sm-doped TiO₂ nanocomposites: Evaluation of structural, morphological, conductivity studies and gas sensing applications[J]. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2018, 29(5): 4301-4311.
- [25] ZHU M L (朱美玲), WANG J L (王建利), PEI J (裴娟), *et al.* Glass forming ability of MgZnCa alloys and its corrosion resistance in simulated body fluids[J]. *Transactions of Materials and Heat Treatment (材料热处理学报)*, 2019, 40(2): 32-39.
- [26] LIU L (刘雷), YANG J J (杨建军), WU Q Y (吴庆云), *et al.* Preparation of octadecylamine modified nano-SiO₂ and its application in waterborne epoxy anticorrosive coatings[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2021, 38(6): 1271-1278.
- [27] CAO X K, HUANG F, HUANG C, *et al.* Preparation of graphene nanoplate added zinc-rich epoxy coatings for enhanced sacrificial anode-based corrosion protection[J]. *Corrosion Science*, 2019, 159: 108121.
- [28] TIAN W L, MENG F D, LIU L, *et al.* The failure behaviour of a commercial highly pigmented epoxy coating under marine alternating hydrostatic pressure[J]. *Progress in Organic Coatings: An International Review Journal*, 2015, 82: 101-112.
- [29] DING J H, RAHMAN O U, PENG W J, *et al.* A novel hydroxyl epoxy phosphate monomer enhancing the anticorrosive performance of waterborne graphene/epoxy coatings[J]. *Applied Surface Science*, 2018, 427: 981-991.
- [30] AMIRUDIN A, THIENY D. Application of electrochemical impedance spectroscopy to study the degradation of polymer-coated metals[J]. *Progress in Organic Coatings*, 1995, 26(1): 1-28.
- [31] SHI S G, ZHAO Y Y, ZHANG Z M, *et al.* Corrosion protection of a novel SiO₂@PANI coating for Q235 carbon steel[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2019, 132: 227-234.
- [32] HAO Y S, SANI L A, GE T J, *et al.* Phytic acid doped polyaniline containing epoxy coatings for corrosion protection of Q235 carbon steel[J]. *Applied Surface Science*, 2017, 419: 826-837.
- [33] CASTELA A S, SIMÕES A M. An impedance model for the estimation of water absorption in organic coatings. Part I: A linear dielectric mixture equation[J]. *Corrosion Science*, 2003, 45(8): 1631-1646.
- [34] CASTELA A S, SIMÕES A M. Water sorption in freestanding PVC films by capacitance measurements[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2003, 46(2): 130-134.
- [35] CUI M J, REN S M, QIN S L, *et al.* Processable poly(2-butylaniline)/hexagonal boron nitride nanohybrids for synergetic anticorrosive reinforcement of epoxy coating[J]. *Corrosion Science*, 2018, 131: 187-198.
- [36] LI L J, YAO H R, BI W Y, *et al.* Anticorrosive coatings made from polydopamine modified graphitic C₃N₄ composites with synergistic anticorrosion effects[J]. *Journal of Vacuum Science & Technology A Vacuum Surfaces and Films*, 2023, 41(6): 062202.
- [37] CUI M J, REN S M, CHEN J, *et al.* Anticorrosive performance of waterborne epoxy coatings containing water-dispersible hexagonal boron nitride (h-BN) nanosheets[J]. *Applied Surface Science: A Journal Devoted to the Properties of Interfaces in Relation to the Synthesis and Behaviour of Materials*, 2017, 397: 77-86.
- [38] HARUN M K, LYON S B, MARSH J. A surface analytical study of functionalised mild steel for adhesion promotion of organic coatings[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2003, 46(1): 21-27.
- [39] CAO F C (操发春), WU H (吴航), YANG Y G (杨延格), *et al.* Study on chemical bonding between epoxy coating and metal substrate using γ -aminopropyltrimethoxysilane to modify epoxy resin molecule[J]. *Acta Metallurgica Sinica (金属学报)*, 2019, 55(2): 238-248.
- [40] BERA S, ROUT T K, UDAYABHANU G, *et al.* Water-based & eco-friendly epoxy-silane hybrid coating for enhanced corrosion protection & adhesion on galvanized steel[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2016, 101: 24-44.
- [41] ZHENG H P (郑宏鹏). Preparation and corrosion protection performance graphene oxide poly(urea-formaldehyde) composites[D]. Harbin: Harbin Engineering University (哈尔滨工程大学), 2019.
- [42] ZHANG Q Q (张青青), CHEN Y X (陈亚鑫), LIU R (刘仁), *et al.* Dual-action self-healing anticorrosive coating based on polyaniline microcapsules[J]. *Acta Polymerica Sinica (高分子学报)*, 2023, 54(5): 720-730.
- [43] HOU X M, WANG Y N, HOU J Z, *et al.* Effect of polyaniline-modified glass fibers on the anticorrosion performance of epoxy coatings[J]. *Journal of Coatings Technology & Research*, 2016, 14(2): 1-9.

(上接第 2163 页)

- [15] WANG L H, TIAN M W, QI X J, *et al.* Customizable textile sensors based on helical core-spun yarns for seamless smart garments[J]. *Langmuir*, 2021, 37(10): 3122-3129.
- [16] SHENG N, PENG Y Y, SUN F X, *et al.* High-performance fasciated yarn artificial muscles prepared by hierarchical structuring and sheath-core coupling for versatile textile actuators[J]. *Advanced Fiber Materials*, 2023, 5(4): 1534-1547.
- [17] ZHANG W X, MIAO J L, TIAN M W, *et al.* Hierarchically interlocked helical conductive yarn enables ultra-stretchable electronics and smart fabrics[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 462: 142279.
- [18] ZHAO X, ZHANG J Z, LYU K, *et al.* Carbon nanotubes boosts the toughness and conductivity of wet-spun MXene fibers for fiber-shaped super capacitors[J]. *Carbon*, 2022, 200: 38-46.
- [19] QU X Y, WU Y C, JI P, *et al.* Crack-based core-sheath fiber strain sensors with an ultralow detection limit and an ultrawide working range[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2022, 14(25): 29167-29175.
- [20] CHENG H Y, ZUO T C, CHEN Y X, *et al.* High sensitive, stretchable and weavable fiber-based PVA/WPU/MXene materials prepared by wet spinning for strain sensors[J]. *Journal of Materials Science*, 2023, 58(34): 13875-13887.
- [21] ALHABEB M, MALESKI K, ANASORI B, *et al.* Guidelines for synthesis and processing of two-dimensional titanium carbide (Ti₃C₂T_x MXene)[J]. *Chemistry of Materials*, 2017, 29(18): 7633-7644.
- [22] CHEN J D (陈家东). Preparation of intelligent thermos-regulating fibers by coaxial wet spinning and its performance study[D]. Huainan: Anhui University of Science & Technology (安徽理工大学), 2023.
- [23] LEVITT A, ZHANG J, DION G, *et al.* MXene-based fibers, yarns, and fabrics for wearable energy storage devices[J]. *Advanced Functional Materials*, 2020, 30(47): 2000739.
- [24] SEYEDIN S, UZUN S, LEVITT A, *et al.* MXene composite and coaxial fibers with high stretchability and conductivity for wearable strain sensing textiles[J]. *Advanced Functional Materials*, 2020, 30(12): 1910504.