http://pmse.scu.edu.cn

pH响应型BTA@DME/Cu^{2+}-BTA微胶囊的制备及涂层的防腐性能

张琲瑶，金佳赢，张茗珺，李 鑫，李志科，李海燕
（东北石油大学 化学化工学院 黑龙江省聚烯烃新材料重点实验室，黑龙江 大庆 163318）

摘要：文中以天然硅藻土(DME)为微容器，采用真空浸渍法负载苯并三氮唑(BTA)缓蚀剂，同时将具有pH响应性的Cu^{2+}-BTA络合物包覆在BTA@DME外表面，制备了pH响应型BTA@DME/Cu^{2+}-BTA微胶囊。扫描电镜、能谱仪及解络合宏观实验证明了BTA的成功负载以及Cu^{2+}-BTA层的成功包覆，微胶囊中BTA的负载率为44.6%。制备的微胶囊具有pH缓释性，pH为7，Cu^{2+}浓度为60 mmol/L时，形成的Cu^{2+}-BTA络合物结构致密，微胶囊中BTA的释放率低于10%；pH为5和2时，微胶囊中BTA的释放率分别为50%和80%。添加5%BTA@DME/Cu^{2+}-BTA微胶囊的环氧树脂划痕涂层具有最佳防腐效果，在浸泡周期内，阻抗模量越来越高，从浸泡1 d后的2.8×10^5 Ω·cm^2增加到浸泡30 d后的1.36×10^6 Ω·cm^2。

关键词：硅藻土；微容器；pH响应型微胶囊；防腐涂层
中图分类号：TG174.4 **文献标识码：**A **文章编号：**1000-7555（2023）12-0025-10

金属腐蚀已成为影响国民经济和社会可持续发展的重要因素之一，腐蚀造成的损失约占当年GDP的3%，对各行各业和日常生产生活都有一定程度的影响，因此迫切需要解决金属的腐蚀问题[1]。在金属表面涂覆有机涂层是解决金属腐蚀的有效途径之一，其原理是利用涂层的物理屏蔽作用，防止金属基板直接接触环境中的腐蚀介质[2]。然而，一旦涂层受到外部应力和化学腐蚀的破坏，就会失去固有结构和原有的保护功能[3]。将负载缓蚀剂的微胶囊添加到涂层基体中，当涂层破坏后，可通过释放的缓蚀剂在金属表面形成钝化膜来对涂层损伤区的金属表面起到自修复的作用，从而有效阻止金属的进一步腐蚀[4]。

微胶囊通常以微纳米容器为壁材，以缓蚀剂为芯材。目前，文献中报道的微纳米容器主要有介孔SiO_2[5]、介孔TiO_2[6]、金属有机骨架（MOF）[7]等，负载的缓蚀剂主要有苯并三氮唑(BTA)、单宁酸(TA)、2-巯基苯并噻唑(MBT)等。缓蚀剂过早的暴露将使其对金属的防腐作用减弱，为了使微胶囊中的缓蚀剂在涂层中能按需释放，可对负载缓蚀剂的微纳米容器进行包封，因此制备pH敏感型微胶囊成为当前该领域研究的热点。聚多巴胺(PDA)[8]、沸石咪唑骨架(ZIF)[9]、单宁酸与铁离子络合物(TA-Fe^{3+})[10]等常被用于制备pH敏感包封层。

硅藻土(DME)是我国重要的无机非金属矿产资源之一，具有大量天然有序的多孔结构，孔径为1.7~800 nm，比表面积为1.0~65 m^2/g，孔隙率高达80%~90%。此外，DME具有较强的吸附能力、高韧性、高耐热性、耐酸性等物理化学性质，价格低廉[11]。因此，本文选择天然DME代替传统的介孔纳米颗粒作为微容器负载缓蚀剂，为防腐涂层领域的研究提供了一种新的材料。BTA是一种高效缓蚀剂，极少的添加量即可发挥出明显的腐蚀抑制作用，能在金属表面快速形成保护膜，阻止金属与腐

doi:10.16865/j.cnki.1000-7555.2023.0230
收稿日期：2023-01-19
基金项目：国家自然科学基金资助项目（52005095）
通讯联系人：李海燕，主要从事自修复与自润滑材料研究，E-mail：lhy06b@163.com

蚀介质的进一步接触，并且应用成本低、来源广、通用性强。

本文以DME为微容器，将缓蚀剂BTA浸入具有中空多孔结构的DME中，将具有pH响应特性的Cu^{2+}-BTA络合在负载BTA的DME表面充当pH响应阀，制备了具有高负载率的pH可控释放的BTA@DME/Cu^{2+}-BTA微胶囊。由于Cu^{2+}-BTA在低pH值具有解络合的特性[12]，合成的微胶囊具有可控释放功能。同时，将该微胶囊加入环氧涂层中制备了金属防腐涂层，对涂层的防腐性能开展了研究。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

硅藻土：直径20~30 μm、矿物密度0.47 g/cm^3，由重庆大学提供；BTA、无水硫酸铜（99%）：阿拉丁有限公司；无水乙醇：天津大茂化学试剂有限公司；氯化钠：分析纯，天津市科密欧化学试剂有限公司；环氧树脂901A胶、环氧树脂901B胶：东莞市好宜达化工有限公司。

傅里叶变换红外光谱仪（FT-IR）：TENSOR27，德国布鲁克公司；扫描电子显微镜（SEM）：FEI sirion 200，荷兰飞利浦公司；热重分析仪（TG）：STA-7300，北京赛思蒙仪器有限公司；电化学工作站：CS350，武汉科斯特仪器有限公司；紫外可见分光光度仪（UV-Vis）：TU-1901，北京普析通用仪器有限责任公司。KTQ-III可调式涂布器：广州鑫亿实验室设备有限公司。

1.2 BTA@DME/Cu^{2+}-BTA微胶囊的制备

在进行BTA负载之前，对硅藻土进行预处理，即在120 ℃真空干燥12 h。将5 mg硅藻土颗粒分散在BTA乙醇(质量分数10%，50 mL)溶液中。将得到的混合溶液超声分散15 min，然后将混合溶液移至真空干燥箱中，常温保持3~5 h后循环回到大气压，该过程重复3次以提高BTA的负载率。最后，经过过滤、洗涤、干燥后获得BTA@DME微胶囊。

称取2 g BTA@DME微胶囊，将10 mL的$CuSO_4$ (60 mmol/L)水溶液滴加到粉末上(边抽滤边滴加)，将样品在50 ℃干燥箱中烘干12 h，得到BTA@DME/Cu^{2+}-BTA微胶囊。

1.3 自修复涂层的制备

将碳钢钢板用砂纸打磨，去除钢板表面的锈迹与污渍，乙醇冲洗后放入烘箱中干燥备用。称取一定质量的环氧树脂A、B胶(质量比3:1)均匀混合，将制得的BTA@DME/Cu^{2+}-BTA微胶囊按0%，1%，5%和10%的质量分数加入到混合好的环氧树脂A、B胶中，用玻璃棒搅拌均匀后超声分散20 min，以确保微胶囊在树脂基体中的良好分散，随后将掺有微胶囊的环氧树脂使用可调式涂布器往复均匀涂覆在处理过的钢板表面，放入50 ℃烘箱中固化12 h，制备得到含微胶囊的自修复防腐涂层，用测厚仪测得涂层干膜的厚度约200 μm。

1.4 测试与表征

1.4.1 微胶囊的形貌表征：采用SEM对DME，BTA@DME及BTA@DME/Cu^{2+}-BTA微胶囊的形貌、壁厚和粒径进行表征分析。将样品粘在导电胶上并置于样品台中，表面进行喷金处理，测试时加速电压为10 kV。

1.4.2 微胶囊的热稳定性能分析：采用TG对DME，BTA和BTA@DME/Cu^{2+}-BTA微胶囊进行热稳定性分析。实验过程中样品处于N_2环境中，升温速率为10 ℃/min，升温范围为25~600 ℃。同时通过TG曲线分析计算BTA的负载率。

1.4.3 微胶囊芯材含量的测定：取部分微胶囊干燥后，称其质量，记作质量为m_a，用玛瑙研钵充分研磨并用乙醇浸泡，将芯材萃取出来，过滤干燥后称其质量，记质量为m_b，按式(1)计算微胶囊的芯材含量（W）

$$W = \frac{m_a - m_b}{m_a} \tag{1}$$

1.4.4 微胶囊释放行为分析：采用UV-Vis对BTA进行紫外光谱测定，以去离子水为参比，波长扫描范围为200~500 nm，通过吸光度确定BTA的最大吸收波长为260 nm。分别配置0.002 mg/mL，0.005 mg/mL，0.010 mg/mL和0.020 mg/mL的BTA水溶液，测量各溶液在最大吸收波长处的吸光度。以吸光度对浓度做图，进行线性拟合，得到BTA的紫外吸光度-浓度标准方程，如式(2)所示

$$y = 101.26x + 0.45 \tag{2}$$

式中：y——吸光度；x——浓度，mg/mL。

分别配制100 mL pH值为2，5和7的3.5% NaCl溶液，取10 mg BTA@DME/Cu^{2+}-BTA微胶囊分散于上述溶液中，在不同时间取上层清液，测量其吸光度值，通过标准方程求出对应的BTA浓度，计算其累计释放量，分析不同pH下BTA的释放行为。

1.4.5 自修复涂层的防腐性能测试

（1）采用盐水浸泡试验测试环氧涂层的宏观防腐效果。用手术刀在涂层表面划出十字划痕(长3×3 cm，宽约20 μm)，保证划痕深度抵达金属钢板基

底,在室温将划痕涂层放置于3.5% NaCl溶液中浸泡,利用照相机拍摄涂层在浸泡第1,5,15和30天的腐蚀情况。

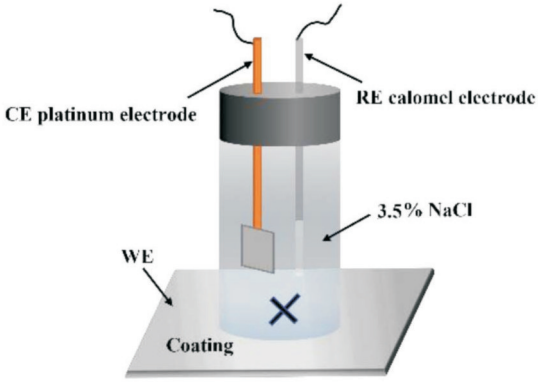


Fig. 1 Electrochemical test diagram of scratch coating

(2) 采用电化学工作站对涂层进行了电化学阻抗(EIS)测试,进一步评价涂层的防腐性能。用手术刀在涂层表面划出十字划痕(长3×3 cm,宽约20 μm)。划痕涂层的电化学测试装置如Fig. 1所示,电化学测试使用三电极体系,钢板为工作电极(WE),饱和甘汞电极(RE)为参比电极,铂电极为对电极(CE),振幅为±10 mV,频率范围为10^{5}~10^{-2} Hz。将带有划痕的涂层置于3.5% NaCl溶液中浸泡30 d,测量其浸泡第1,5,15和30天的阻抗模量值的变化情况。

2　结果与讨论

2.1　微胶囊的微观形貌

硅藻土的SEM形貌如Fig.2所示。从Fig.2(a~c)可清楚地看到,纯硅藻土样品呈圆盘状,整体大小均一,破碎较少,孔径连通硅藻土内部的空腔结构,直径约20~30 μm,其表面具有明显的多孔结构。这证实了笔者最初的设想,即硅藻土可作为微纳米容器使用。从Fig.2(d) BTA@DME的SEM形貌可以观察到,硅藻土表面的孔隙结构明显减少,这证明了BTA的成功浸渍和对DME孔隙的填埋。Fig.2(e, f)为BTA@DME/Cu^{2+}-BTA微胶囊的SEM形貌图,Fig.2(e)可明显观察到硅藻土表面负载了一层络合物,猜测是Cu^{2+}-BTA络合物。Fig.2(f)是负载后的整体微胶囊的SEM图,可以观察到几乎所有的微胶囊表面都成功负载有络合物,负载较均匀。

为了进一步证实合成的微胶囊外表面被Cu^{2+}-BTA成功包覆,对合成的微胶囊进行了EDS分析,分析结果如Fig.3所示。其中Fig.3(a)为BTA@DME微球的能谱图,从图中可看出,微球主要成分为C,O,Na,Al,Si和Au元素,其中Au元素是在SEM测试前喷金处理时带来的,O,Na,Al和Si元素主要来

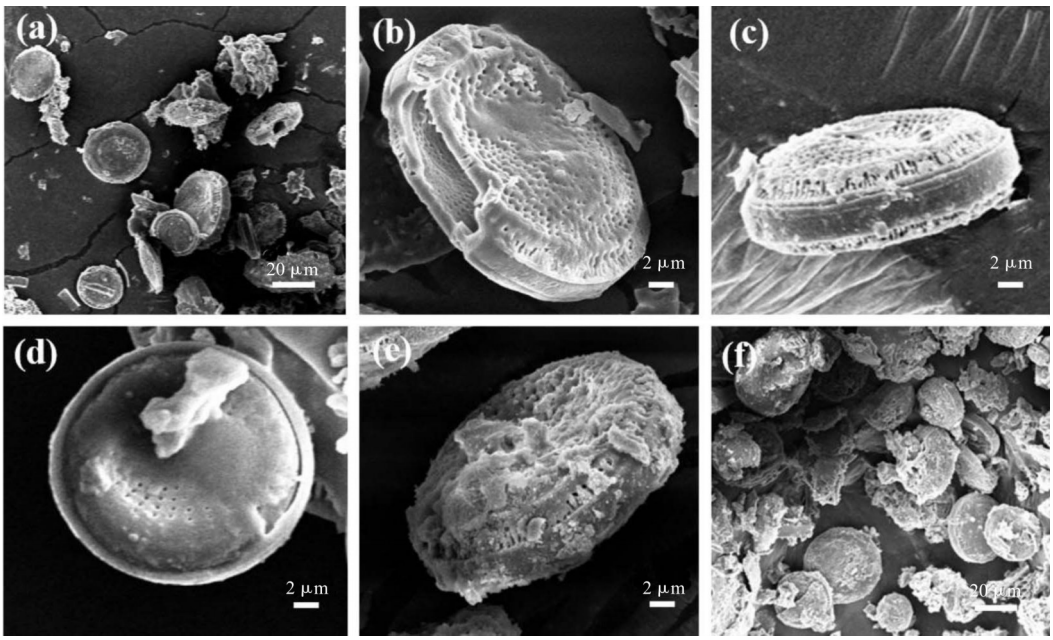
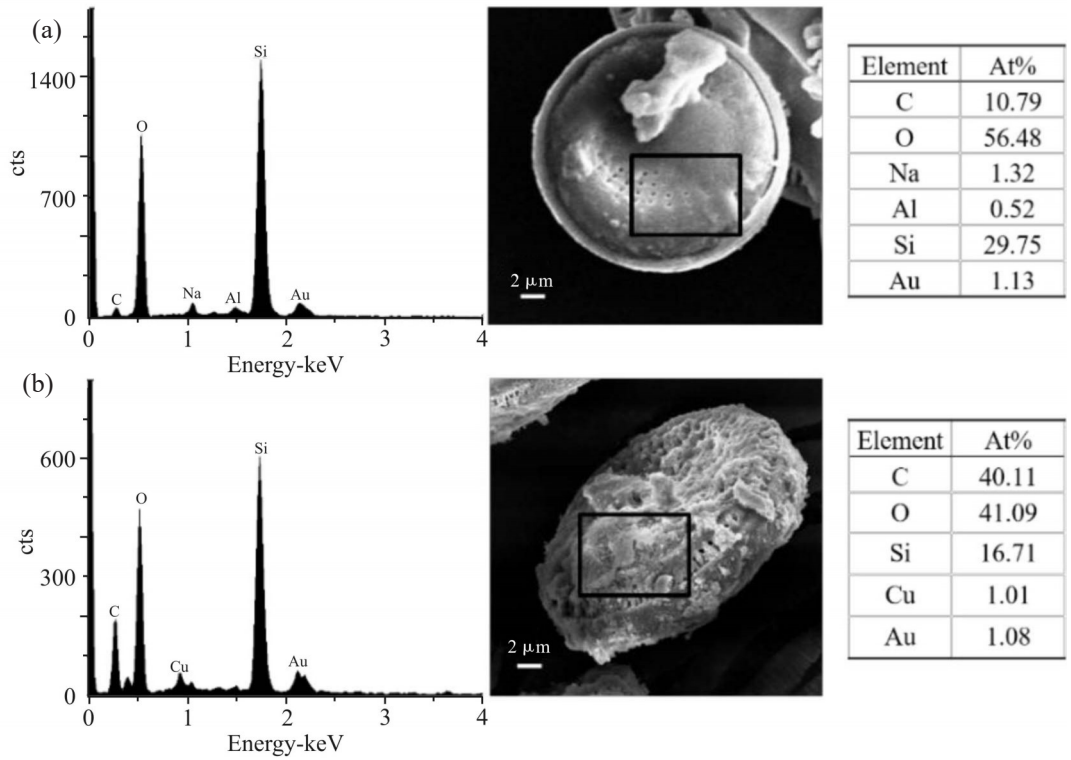


Fig. 2 SEM images of (a) overall DME, (b) single rupture DME, (c) single DME, (d) BTA@DME, (e) single BTA@DME/Cu^{2+}-BTA microcapsule and (f) overall BTA@DME/Cu^{2+}-BTA microcapsules



Element	At%
C	10.79
O	56.48
Na	1.32
Al	0.52
Si	29.75
Au	1.13

Element	At%
C	40.11
O	41.09
Si	16.71
Cu	1.01
Au	1.08

Fig. 3 EDS spectra of (a) BTA@DME microcapsule and (b) BTA@DME/Cu^{2+}-BTA microcapsule

自于硅藻土，C元素主要来自于负载的BTA（虽然BTA中也含有N元素，但由于N元素含量较低，所以没有被观察到）。Fig.3(b)为BTA@DME/Cu^{2+}-BTA微胶囊的EDS能谱图，图谱中可观察到Cu元素，这说明Cu^{2+}-BTA在BTA@DME微球表面的成功络合；Na和Al元素由于本身含量很少，加上被外层络合物覆盖，所以在EDS能谱中没有显示，同时C元素含量的明显增加也说明表面主要为Cu^{2+}-BTA络合物，SEM及EDS结果表明了BTA@DME/Cu^{2+}-BTA微胶囊的成功制备。

2.2 微胶囊的热稳定性及芯材含量

Fig.4为DME，BTA及制备的BTA@DME/Cu^{2+}-BTA微胶囊的TG曲线。从图中可以看出，DME具有好的热稳定性，在测试温度范围内几乎无质量损失；BTA的热分解起始温度为180 ℃，在250 ℃时几乎分解完全，无质量残留；微胶囊的热分解曲线结合了DME和BTA的热分解行为，对于真空浸渍法制备的BTA@DME/Cu^{2+}-BTA微胶囊，在180~250 ℃间的质量损失主要为BTA的分解，在250~500 ℃之间微量的损失可能是络合物和DME的微量损失造成的，500 ℃以后无质量损失。TG曲线中质量损失几乎都来自于BTA，因此TG曲线在250 ℃之前的质量损失率即为BTA的负载率。从TG曲线中可以计算出BTA的负载率约为44.6%。同时，为了进行对比分析，采用常压下浸渍BTA，通过TG分析后发现其负载率约为20.0%，这也说明采用真空浸渍法对实现BTA的高负载是必要的。同时，采用乙醇萃取法并结合1.3.3节计算公式进一步计算得到BTA的负载率，与TG结果相似。

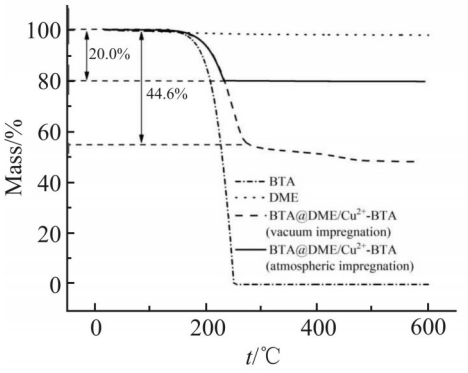


Fig. 4 TG curves of BTA, DME and BTA@DME/Cu^{2+}- BTA microcapsules

2.3 Cu^{2+}浓度对BTA释放性的影响

在本文中，Cu^{2+}-BTA络合物作为pH响应阀，要求在中性条件下Cu^{2+}-BTA络合物对BTA具有保护作用，使其不泄露，而在酸性条件下通过Cu^{2+}-BTA络合物的分解实现BTA的释放。因此需要研究中

性条件下Cu^{2+}浓度对形成的Cu^{2+}-BTA络合物的紧密程度即对抑制BTA释放性能的影响。实验中分别采用浓度4 mmol/L，20 mmol/L，40 mmol/L和60 mmol/L的Cu^{2+}进行了对比研究，对形成的络合后的微胶囊在中性条件下的缓释行为进行了分析。

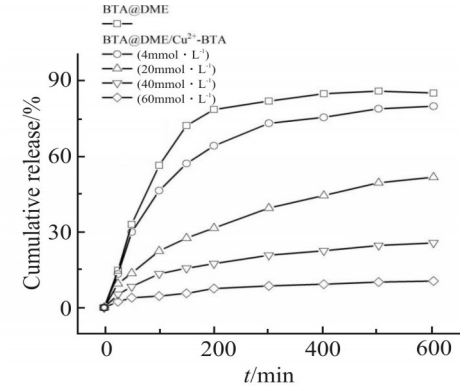


Fig. 5 Release property of BTA at different Cu^{2+} concentrations

Fig.5为不同Cu^{2+}浓度制得的BTA@DME/Cu^{2+}-BTA微胶囊在中性条件下BTA的释放曲线。未经Cu^{2+}处理的BTA@DME在100 min时，已有约55%的BTA释放，在600 min时达到85%的释放；随着Cu^{2+}浓度的增加，微胶囊中BTA的释放量逐渐变缓，当Cu^{2+}浓度为4 mmol/L，在100 min时，BTA的释放量约为45%，在600 min时释放量高达80%；当Cu^{2+}浓度为20 mmol/L时，100 min内BTA的释放量约为20%，但600 min内仍可达到约50%的释放；当Cu^{2+}浓度为40 mmol/L时，100 min内BTA的释放量约为10%，600 min内约为20%；当Cu^{2+}浓度为60 mmol/L时，100 min内BTA的释放量约为5%，即使在600 min内释放量也不超过10%。更高的Cu^{2+}离子浓度导致合成更紧密的络合物层，对BTA的保护性能越好。因此，本文采用60 mmol/L的Cu^{2+}浓度制备pH响应包覆层，此浓度下形成的Cu^{2+}-BTA络合物层较致密，能在中性条件下对微胶囊内的BTA起到很好的保护作用。

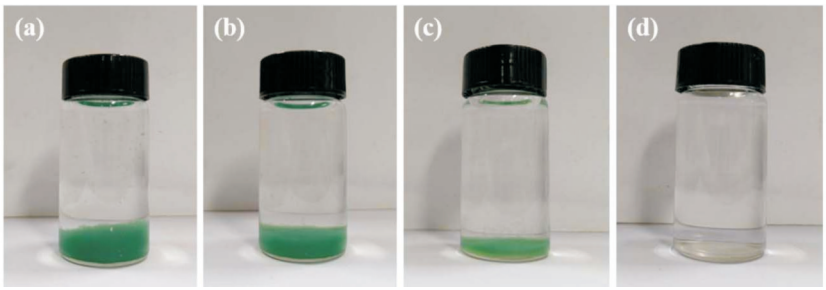


Fig. 6 State of Cu^{2+}-BTA complexes in solutions with different pH values
(a): pH=6.5; (b): pH=5; (c): pH=4; (d): pH=2

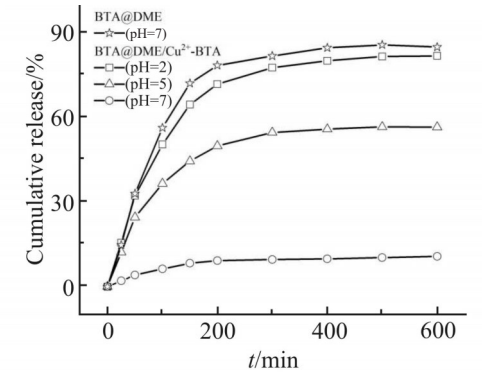


Fig. 7 Release curves of BTA from BTA@DME and BTA@DME/Cu^{2+}-BTA microcapsules at different pH

2.4 微胶囊的pH响应特性

首先考察了Cu^{2+}-BTA在不同pH下的络合与解络合过程，以证明其具有pH响应特性。在10 mL 60 mmol/L的Cu_2SO_4溶液中加入5 mL 0.2%的BTA水溶液，Cu^{2+}与BTA可以瞬间络合形成蓝绿色不溶性Cu^{2+}-BTA络合物，如Fig.6(a)所示，此时体系pH约为6.5；调节体系pH值，随着pH值逐渐降低，可观察到颜色逐渐消失，当pH=2时，溶液呈无色，这主要是由于Cu^{2+}-BTA络合物在酸性条件下持续溶解解络合的原因，如Fig.6(b~d)所示，这足以说明Cu^{2+}-BTA可以充当pH响应阀。

为进一步证实微胶囊的pH缓释性能，采用UV-Vis分析了BTA@DME/Cu^{2+}-BTA微胶囊在不同pH下的缓释行为。以释放的BTA的UV强度作为时间的函数，监测不同pH下微胶囊样品中BTA的释放性能，如Fig.7所示。为了进行对比分析，对无pH响应包覆层的BTA@DME微胶囊在中性条件下(pH＝7)BTA的释放性进行了评价，图中可看出，BTA显示了快速释放性能，有超过80%的BTA从BTA@DME中释放出来，缺少保护层会导致当在涂层中加入BTA@DME微胶囊后，微胶囊中的缓蚀剂BTA会更

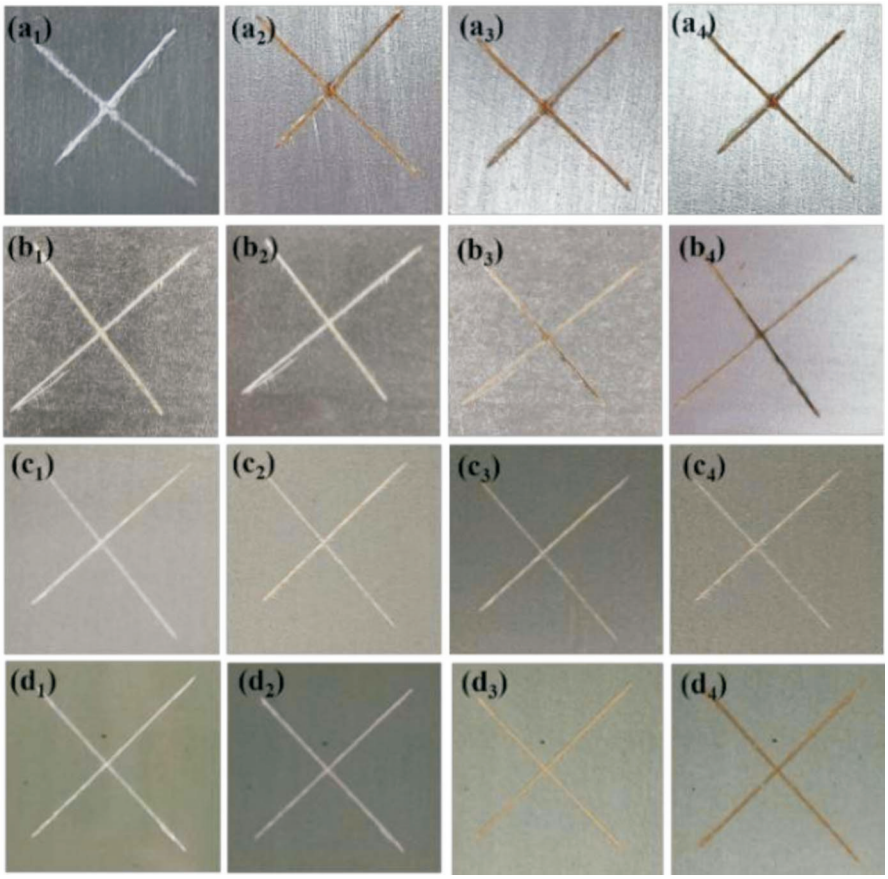


Fig. 8 Optical images of epoxy coatings with different microcapsules contents (a~d: 0%, 1%, 5% and 10%) after immersion in 3.5% NaCl solution (1~4: 1 d, 5 d, 15 d and 30 d)

早地开始释放，这将大大降低涂层的防腐效果。而对于BTA@DME/Cu^{2+}-BTA微胶囊，在pH=7时，前200 min仅释放了8%的BTA，即使在600 min后，释放的BTA也不超过10%，这证明Cu^{2+}-BTA作为pH响应阀在中性条件下有效地抑制了缓蚀剂的自发泄漏。在pH为5和2时，分别有超过50%和80%的BTA从BTA@DME/Cu^{2+}-BTA微胶囊中释放，且pH值越低，释放量越大。上述研究结果表明，Cu^{2+}-BTA可作为BTA的有效保护阀，并且它依赖于pH值的变化，可以在酸性条件下解聚，促进微胶囊中负载的BTA的释放。

2.5 微胶囊自修复涂层的防腐性能

为了评价环氧树脂涂层的自修复性能和防腐性能，在碳钢表面制备了4种环氧树脂涂层(不含微胶囊的纯环氧树脂、分别含有1%，5%和10% BTA@DME/Cu^{2+}-BTA微胶囊的环氧树脂)。用刀片将这些涂层划伤至深达碳钢表面(详见实验部分)。将这些样品室温浸泡在3.5% NaCl水溶液中30 d以等效加速腐蚀过程。Fig.8显示了在不同浸泡时间时含有不同微胶囊含量的划痕环氧涂层的光学照片。从图中可以看出，随着浸泡时间的延长，不同微胶囊含量的涂层样品划痕区域的腐蚀现象有所不同。不含微胶囊的纯环氧树脂涂层的防腐性能如Fig.8(a)所示，涂层样品在浸泡第5天出现了明显锈蚀，第15天和第30天腐蚀现象加剧。Fig.8(b)是添加1% BTA@DME/Cu^{2+}-BTA微胶囊的划痕涂层浸泡周期内的光学图片，可以观察到，在浸泡第5天时，涂层的腐蚀现象还不是特别明显，而在浸泡15天后，腐蚀程度逐渐加强，表明1% BTA@DME/Cu^{2+}-BTA微胶囊在腐蚀初期起到了一定的防腐作用，但随着浸泡时间的延长，防腐效果逐渐减弱。而添加5% BTA@DME/Cu^{2+}-BTA微胶囊的涂层相比其它涂层样品在整个浸泡周期内几乎无明显腐蚀现象发生，表现出优异的防腐性能，如Fig.8(c)所示，这表明5% BTA@DME/Cu^{2+}-BTA微胶囊为涂层提供了长期有效的腐蚀防护。对于添加10% BTA@DME/Cu^{2+}-BTA微胶囊的涂层样品，在浸泡开始时，由于存在大量的BTA@DME/Cu^{2+}-BTA微胶囊，对碳钢表面有

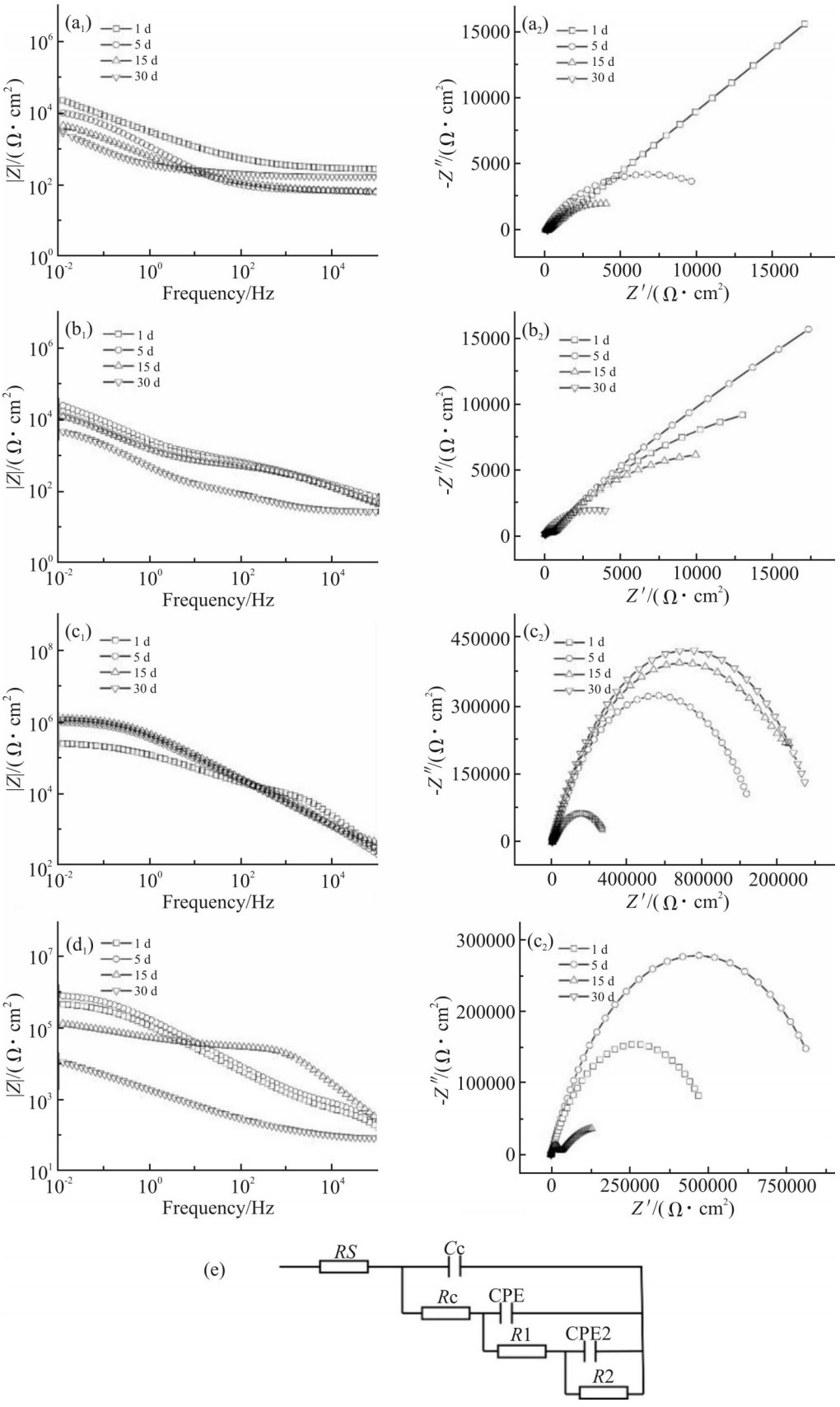


Fig. 9 Bode and Nyquist plots of epoxy coatings with different microcapsules contents ((a~d): 0%, 1%, 5% and 10%, respectively) after immersion in 3.5% NaCl solution for 30 d; (e) equivalent electric circuit model

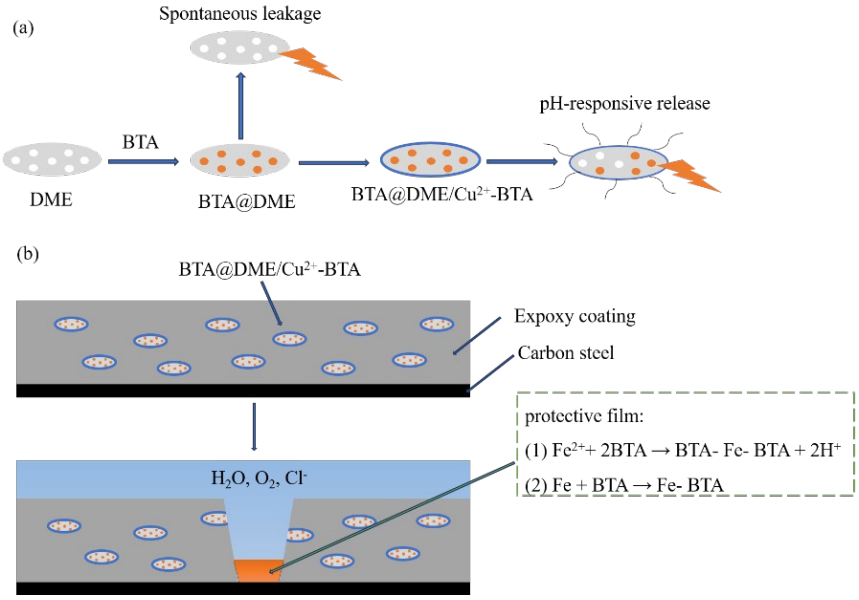


Fig. 10 Anticorrosion mechanism of self-healing coating: (a) pH-responsive release mechanism of microcapsules; (b) protective film form mechanism

一定的防腐作用；然而，在浸泡后期腐蚀迅速加剧。分析原因可能是过量添加的微胶囊破坏了涂层基体的完整性，削弱了涂层与钢板界面的结合性能，因此，腐蚀介质更容易渗透到整个涂层和钢板表面，从而产生了更严重的腐蚀。盐水浸泡试验结果表明，含有 5% BTA@DME/Cu^{2+}-BTA 微胶囊的自修复涂层具有最佳的防腐性能。

为进一步研究涂层的自修复性能，对含 0%，1%，5%和 10%BTA@DME/Cu^{2+}-BTA 微胶囊的划痕涂层进行了 EIS 测试。Fig.9 给出了划痕涂层在测试周期内的 Bode 和 Nyquist 曲线。Fig.9(a_1)为纯 EP 涂层在浸泡周期内的 Bode 曲线，初始浸泡时具有相对较高的$|Z|_{0.01\ Hz}$值($2.6\times10^4\ \Omega\cdot cm^2$)，而在浸泡 5 d 后，由于缺乏自修复能力，阻抗模量降低到 $1.01\times10^4\ \Omega\cdot cm^2$，随着浸泡时间的延长，阻抗模量不断降低，表明当纯 EP 涂层产生划痕时将无法提供足够的防腐保护。添加 1%BTA@DME/Cu^{2+}-BTA 微胶囊的涂层第 5 天时显示出增加的$|Z|_{0.01Hz}$值，这是由于微胶囊中的 BTA 发挥了它的腐蚀抑制作用，而 5 d 后，涂层的阻抗模量开始下降，这可归因于少量微胶囊中 BTA 的耗尽（如 Fig.9(b_1)）。添加 10%微胶囊的涂层在第 5 天时同样有增加的阻抗模量，但 5 d 后阻抗模量仍然下降，这是因为过量的微胶囊添加到涂层后影响了涂层基体的完整性，并且破坏了涂层和金属基材的界面结合性，从而使涂层的防腐效果大大降低（如 Fig.9(d_1)）。反观 Fig.9(c_1)，添加 5%微胶囊的涂层，在整个腐蚀浸泡期间，低频区的阻抗模量总体上高于其它组，并且随着涂层浸泡天数的增加，阻抗模量越来越高，从浸泡 1 d 后的 $2.8\times10^5\ \Omega\cdot cm^2$ 增加到浸泡 30 d 后的 $1.36\times10^6\ \Omega\cdot cm^2$，这反映了含 5%微胶囊的环氧涂层具有最佳的防腐效果。这主要是因为当金属发生腐蚀时，腐蚀微区的环境会变成酸性，添加到涂层中的微胶囊具有 pH 响应特性，此时 BTA 释放可实现其缓蚀性能[13]。BTA 的释放量足以在腐蚀期间提供良好的防腐性能，这进一步表明，含 5%微胶囊的环氧涂层防腐效果最好。Nyquist 图显示了与 Bode 图类似的变化结果。对于纯环氧涂层，如 Fig.9(a_2)所示，随着浸泡时间的延长，电容电弧直径呈现出下降的趋势。对于添加 1%和 10% BTA@DME/Cu^{2+}-BTA 微胶囊的涂层，如 Fig.9(b_2)和 Fig.9(d_2)所示，浸泡初期，电容电弧直径先呈现增加的趋势，后因微胶囊中的 BTA 耗尽或涂层基体被破坏而导致钢板腐蚀，电容电弧直径又呈现减小的趋势。添加 5% BTA@DME/Cu^{2+}-BTA 微胶囊涂层的电容电弧直径在整个浸泡周期都呈现逐渐增加的趋势，如 Fig.9(c_2)所示。以上结果表明，添加 5%微胶囊的涂层具有最好的防腐性能。使用 Fig.9 (e)中的等效电路拟合了所有电化学结果，其中 *RS* 是溶液电阻，*Cc* 是涂层划痕处的电容，*Rc* 是涂层划痕处的电阻，CPE 和 CPE2 是双电层的电容，*R*1 和 *R*2 是双电层的电阻。

2.6 自修复涂层的防腐机理

如Fig.10(a)所示，为了避免BTA缓蚀剂的快速释放，BTA@DME微胶囊用Cu^{2+}-BTA包覆。该络合物层充当pH响应阀，控制缓蚀剂的有效释放，从而保护金属基体。如Fig.10(b)所示，当腐蚀发生时，在碳钢基体腐蚀区域的裂纹处发生锈蚀，涂层所在的环境变成酸性微区，pH响应性微胶囊中的Cu^{2+}-BTA包覆层解络合，缓蚀剂BTA从DME中释放。在腐蚀区域，释放的BTA和Fe^{2+}在金属基体表面形成了一层保护膜(如图中反应式(1)和(2))，从而抑制了金属的进一步腐蚀[14, 15]。

3　结论

本文设计制备了一种含pH响应微胶囊的自修复防腐涂层。选择具有中空多孔结构的天然DME为微米容器，BTA为缓蚀剂，Cu^{2+}-BTA络合物层充当pH响应阀，通过真空浸渍法制备了BTA@DME/Cu^{2+}-BTA微胶囊。微胶囊的直径约20~30 μm，微胶囊中BTA的负载率可达44.6%。制备的微胶囊具有优异的pH值响应释放行为，pH为7时，形成的Cu^{2+}-BTA络合物结构致密，微胶囊中BTA的释放率低于10%；pH为5和2时，微胶囊中的BTA释放率分别为50%和80%，能够满足腐蚀环境中的应用需求。在碳钢表面制备了不同微胶囊含量的环氧树脂复合涂层，划痕涂层的盐水浸泡试验和EIS试验结果均表明，含有5% BTA@DME/Cu^{2+}-BTA微胶囊的环氧涂层具有最佳的防腐性能。EIS结果表明，在3.5% NaCl溶液中浸泡后，含5%微胶囊的划痕环氧涂层在0.01 Hz下的阻抗模量在整个盐水浸泡周期内均高于其它涂层，即使在浸泡了30 d之后，划痕涂层的阻抗模量依旧高于$10^6\ \Omega\cdot cm^2$，同时揭示了自修复涂层的防腐机理。本文研究的主要意义是提出了一种用于负载缓蚀剂的新型的微米容器DME，根据金属腐蚀时的微区环境设计了以Cu^{2+}-BTA为pH响应壁层，制备了具有pH响应性的微胶囊，扩展了DME在防腐涂层领域的应用。同时，本文提出的DME微容器还可用作负载药物、催化剂、吸附剂等多种功能的微胶囊。

参考文献：

[1] Xue S, Shen R, Chen W, *et al*. Corrigendum to “corrosion fatigue failure analysis and service life prediction of high strength steel wire” [J]. Engineering Failure Analysis, 2021, 129: 105665.

[2] Berret J F, Graillot A. Versatile coating platform for metal oxide nanoparticles: applications to materials and biological science[J]. Langmuir, 2022, 38:5323-5338.

[3] Sun J, Li W, Zhan Y, *et al*. Two preparation processes for anti-corrosion and self-healing epoxy coatings containing the poly (calcium alginate) microcapsules loaded with tung oil[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2022, 641:128600.

[4] Agrawal N, Arora B. Self-healing polymers and composites: extrinsic routes[J]. Mini-reviews in Organic Chemistry, 2022,19: 496-512.

[5] Lamprakou Z, Bi H, Weinell C E, *et al*. Smart epoxy coating with mesoporous silica nanoparticles loaded with calcium phosphate for corrosion protection[J]. Progress in Organic Coatings: An International Review Journal, 2022,165: 106740.

[6] Yu Q, Sun J, Zhu X, *et al*. Mesoporous titanium dioxide nanocarrier with magnetic-targeting and high loading efficiency for dual-modal imaging and photodynamic therapy[J]. Journal of Materials Chemistry B, 2017,5:6081-6096.

[7] Guo Y, Wang J, Zhang D, *et al*. pH-responsive self-healing anticorrosion coatings based on benzotriazole-containing zeolitic imidazole framework[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2019, 561:1-8.

[8] Qian B, Zheng Z L, Michailids Marios, *et al*. Mussel-inspired self-healing coatings based on polydopamine-coated nanocontainers for corrosion protection[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2019, 11:10283-10291.

[9] Liu T, Zhang D, Zhang R, *et al*. Self-healing and corrosion-sensing coatings based on pH-sensitive MOF-capped microcontainers for intelligent corrosion control[J]. Chemical Engineering Journal, 2023, 454: 140335.

[10] Qian B, Michailidis M, Bilton M, *et al*. Tannic complexes coated nanocontainers for controlled release of corrosion inhibitors in self-healing coatings[J]. Electrochimica Acta, 2019, 297:1035-1041.

[11] Tan Y, Zheng S, Di Y, *et al*. Diatomite supported nano zero valent iron with 3D network for peroxymonosulfate activation in efficient degradation of bisphenol A[J]. Journal of Materials Science & Technology, 2021, 95:57-69.

[12] Zheng Z, Huang X, Schenderlein M, *et al*. Self-healing and antifouling multifunctional coatings based on pH and sulfide Ion sensitive nanocontainers[J]. Advanced Functional Materials, 2013, 23:3307-3314.

[13] Chen Z, Huang L, Zhang G, *et al*. Benzotriazole as a volatile corrosion inhibitor during the early stage of copper corrosion

under adsorbed thin electrolyte layers[J]. Corrosion Science, 2012, 65: 214-222.

[14] Yang S, Zhao X, Qi Z. Chloride-assisted corrosion of copper and protection by benzotriazole[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2022,14: 6093-6101.

[15] Gattinoni C, Michaelides A. Understanding corrosion inhibition with van der Waals DFT methods: the case of benzotriazole[J]. Faraday Discussions, 2015, 180: 439-458.

Preparation of pH-Responsive BTA@DME/Cu^{2+}-BTA Microcapsules and Corrosion Resistance Properties of Coatings

Beiyao Zhang, Jiaying Jin, Mingjun Zhang, Xin Li, Zhike Li, Haiyan Li

(*Provincial Key Laboratory of Polyolefin New Materials, College of Chemistry & Chemical Engineering, Northeast Petroleum University, Daqing 163318, China*)

ABSTRACT: Natural diatomite (DME) was used as micro-container, and benzotriazole (BTA) corrosion inhibitor was loaded by vacuum impregnation method. At the same time, the pH-responsive Cu^{2+}-BTA complex was coated on the outer surface of BTA@DME to prepare pH-responsive BTA@DME/Cu^{2+}-BTA microcapsules. SEM, EDS and decomplexation experiments prove the successful loading of BTA and the successful coating of Cu^{2+}-BTA layer. The loading rate of BTA in microcapsules is 44.6%. The prepared microcapsules have pH slow-release properties. When the pH is 7 and the Cu^{2+} concentration is 60 mmol/L, the Cu^{2+}-BTA complex structure is dense, and the BTA release rate in the microcapsules is less than 10%. At pH 5 and 2, the release rate of BTA in microcapsules is 50% and 80%, respectively. The epoxy resin scratch coating with 5% BTA@DME/Cu^{2+}-BTA microcapsules has the best anti-corrosion effect. During the immersion period, the impedance modulus becomes higher and higher, from $2.8\times10^{5}\ \Omega\cdot cm^{2}$ after 1 d of immersion to $1.36\times10^{6}\ \Omega\cdot cm^{2}$ after 30 d of immersion.

Keywords: diatomite; microcontainer; pH responsive microcapsules; anticorrosion coating