http://pmse.scu.edu.cn

# BTA@HMCs/PANI微胶囊的制备及环氧涂层防腐性能

张琲瑶, 李 鑫, 石楠奇, 周 锐, 金佳赢, 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：**以硬模板法合成的中空介孔碳球（HMCs）为微容器，通过真空浸渍及原位聚合法成功制得负载缓蚀剂苯并三氮唑（BTA）的BTA@HMCs/PANI微胶囊。制备的微胶囊呈规则球形，平均粒径约为270 nm，壁厚(50±10) nm，微胶囊芯材质量分数为31.0%。添加质量分数5% BTA@HMCs/PANI微胶囊的自修复环氧涂层具有最佳的防腐性能，盐水浸泡实验表明环氧复合涂层浸泡30 d后无明显腐蚀现象，电化学阻抗实验表明，环氧复合涂层低频区的阻抗模量值较纯环氧涂层高2~3个数量级。文中同时揭示了微胶囊芯材腐蚀抑制剂BTA和微胶囊壁材聚苯胺（PANI）协同防腐机理。

**关键词：**中空介孔碳球；微胶囊；自修复涂层；防腐性能
**中图分类号：**TG174.42 **文献标识码：**A **文章编号：**1000-7555（2024）04-0050-11

解决金属腐蚀最有效的方法之一是在金属表面涂覆有机涂层。具有自修复功能的智能有机涂层因能够延长涂层使用寿命、实现对金属的长效防护这一重要意义而被广泛关注。在涂层中埋入负载缓蚀剂或自修复剂的微胶囊是制备智能自修复涂层最有效的手段[1]，其中，负载缓蚀剂的微胶囊可通过腐蚀发生时缓蚀剂的响应释放在金属表面形成自修复膜（钝化膜）来有效抑制金属的进一步腐蚀[2, 3]。

在微胶囊体系中，用于负载缓蚀剂的微纳米容器的设计及制备尤为重要。一方面要求微纳米容器能够有效封存缓蚀剂免于早期泄露，另一方面又要求其腐蚀发生时能在周围环境作用下使缓蚀剂及时释放实现自修复。目前常用的微纳米容器主要有介孔二氧化硅、金属有机骨架（MOF）等[4~7]，这些材料通过其高的比表面积可实现对缓蚀剂的高效负载。中空介孔碳球（HMCs）具有显著的中空结构和稳定的物化特性以及较高的比表面积，目前在吸附、药物负载、超级电容器等领域广泛应用[8~10]。但在金属腐蚀领域，以它为微纳米容器负载缓蚀剂的报道还不多，为此，笔者期望在这一方面开展相关研究。微胶囊在涂层应用过程中，为避免缓蚀剂从微纳米容器中早期释放，通常在微胶囊外壁包覆pH敏感层，当腐蚀发生时，腐蚀环境pH变化引发pH敏感层脱落从而释放缓蚀剂。聚多巴胺、聚苯胺（PANI）、MOF等通常被用作pH敏感层包封材料[11~13]，其中，PANI具有较好的化学稳定性、高电导率、低制备成本、可在各种材料表面自发原位聚合等优点。在低pH环境下，PANI壁材的氨基被质子化，增强了静电斥力，使微胶囊壳层的致密性被削弱，缓蚀剂芯材容易透过壁材而释放。同时，已有文献证明聚苯胺本身就是一种优异的腐蚀抑制剂，分子结构通过氧化态-还原态的转变可在金属表面形成钝化层，从而有效抑制金属的腐蚀[14, 15]。

基于以上分析，本文设计并制备了一种新型的微胶囊及自修复防腐涂层，以HMCs为微纳米容器，负载缓蚀剂苯并三氮唑（BTA），为了有效避免BTA的早期释放，以PANI为微胶囊壁材对BTA@HMCs进行包封，制备了BTA@HMCs/PANI微胶囊，一方

doi: 10.16865/j.cnki.1000-7555.2024.0077
收稿日期：2023-06-20
基金项目：黑龙江省自然科学基金资助项目（LH2023E013）
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

面通过PANI实现BTA可控释放，另一方面通过BTA与PANI的协同作用有效改善涂层的防腐性能。

## 1　实验部分

### 1.1　试剂与仪器

间苯二酚(分析纯)、氢氟酸(分析纯)、氨水(质量分数25%~28%)、过硫酸铵(≥98.0%)、正硅酸四丙酯(TPOS，97%)：麦克林试剂有限公司；无水乙醇(≥99.7%)、盐酸(36.5%)：天津大茂化学试剂有限公司；七水硫酸钴(≥99.0%)、苯胺(≥99.5%)、苯并三氮唑(BTA，99%)：阿拉丁试剂有限公司；甲醛：分析纯，沈阳华东试剂厂；蒸馏水：东北石油大学；环氧树脂901A胶、环氧树脂901B胶：东莞市好宜达化工有限公司。

高温节能管式炉：ZY-1400，洛阳市中菀实验电炉厂；真空冷冻干燥机：YTLG-10A，上海叶拓科技有限公司；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(TGA)：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；透射电子显微镜(TEM)：S-4300，日本日立公司；比表面积及孔隙度分析仪：TriStarII3020，麦克默瑞提克(上海)仪器有限公司；可调式涂布器：KTQ-III，广州鑫亿实验室设备有限公司。

### 1.2　HMCs微球的制备

将6.92 mL TPOS(24 mmol/L)加入到含10 mL去离子水、90 mL乙醇及6 mL氨水(质量分数25%)的混合溶液中，在30 ℃ 600 r/min速率下机械搅拌30 min，体系中依次缓慢加入0.8 g间苯二酚(R)和1.12 mL甲醛(F)，持续搅拌24 h，高速离心3次，每次均用无水乙醇冲洗，在70 ℃烘箱内干燥24 h，得到$SiO_2$@酚醛树脂(RF)/$SiO_2$微球($SiO_2$@RF/$SiO_2$)，其中RF为碳前驱体。将干燥好的产物放置在高温管式炉里，以10 ℃/min的速率从室温升至700 ℃，保温5 h，控温环境处于$N_2$保护下，制得$SiO_2$@C/$SiO_2$。将2 g $SiO_2$@C/$SiO_2$加入到10 mL质量分数为40%的HF中刻蚀72 h，得到HMCs。

### 1.3　BTA@HMCs/PANI微胶囊的制备

将5 mg HMCs均匀分散在50 mL BTA乙醇溶液中(质量分数10%)，将所得混合溶液超声分散15 min后移至真空干燥箱中，常温保持3~5 h，使BTA在真空环境中浸渍到HMCs中，该步骤重复3次以获得BTA的最大负载量。将混合溶液过滤并用去离子水洗涤3次，去除HMCs表面过量的BTA。最后，将过滤后的样品在50 ℃干燥12 h，获得BTA@HMCs微球。

将0.46 g苯胺溶解在100 mL盐酸溶液(1 mol/L)中，磁力搅拌12 h，制得苯胺酸溶液。将1g BTA@HMCs微球加入苯胺酸溶液中。把0.08 g七水硫酸钴和1.4 g过硫酸铵溶解在50 mL盐酸溶液(1 mol/L)中，然后与上述苯胺溶液混合，室温以200 r/min的转速机械搅拌12 h，将原位聚合生成的酸掺杂PANI沉积在BTA@HMCs微球表面。后将混合溶液重复过滤水洗3次，最后冷冻干燥4 h，得到BTA@HMCs/PANI微胶囊。制备过程如Fig.1所示。

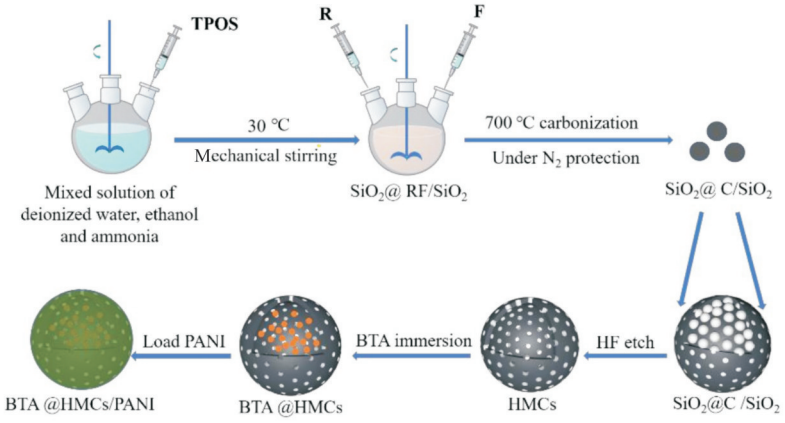



**Fig. 1　Preparation process of BTA@HMCs/PANI microcapsules**

### 1.4 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(质量比为3:1)均匀混合，将制得的BTA@HMCs/PANI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良好分散，随后使用可调式涂布器将掺有微胶囊的环氧树脂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，制备得到自修复防腐涂层，用测厚仪测得涂层干膜厚度为(200±20) μm。

### 1.5 测试与表征

**1.5.1** 微胶囊的形貌表征：采用SEM对微胶囊的表面形貌、粒径大小进行分析，用导电胶将样品黏附在样品台上，随后进行喷金处理，测试电压为10 kV。采用TEM对微胶囊的表面形貌进行分析，设置最大加速电压为200 kV，测试之前将样品在水溶液中超声分散，滴加在镀碳膜的铜网上，自然晾干后进行分析。

**1.5.2** 微胶囊的芯材含量测定：取适量微胶囊真空干燥，称其质量记作$m_a$，使用研钵对微胶囊进行充分研磨并用乙醇浸泡，使芯材被萃取出来，过滤干燥后称其质量记作$m_b$，通过式(1)计算微胶囊的芯材含量($W$)

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

**1.5.3** 微胶囊的化学结构表征：采用FT-IR分析微胶囊的化学结构。将样品BTA，$SiO_2$@RF/$SiO_2$，$SiO_2$@C/$SiO_2$，HMCs，BTA@HMCs和BTA@HMCs/PANI进行烘干处理，除去吸附水分，与适量溴化钾粉末混合后压片，测试波数范围为500~4000 $cm^{-1}$。

**1.5.4** 微胶囊的热稳定性分析：采用TGA对BTA，HMCs/PANI和BTA@HMCs/PANI的热稳定性进行分析，测试环境为$N_2$，升温速率为10 ℃/min，升温范围为25~600 ℃。通过热重曲线计算制备的微胶囊的芯材含量。

**1.5.5** 比表面积及孔径分析：采用比表面积及孔隙度分析仪在77 K液氮下测量HMCs和BTA@HMCs的氮气吸附-脱附等温线，相对压力($P/P_0$)的测量范围为0~1.0。

**1.5.6** 自修复涂层防腐性能分析

(1)采用盐水浸泡试验测试环氧复合涂层的防腐效果。用手术刀在涂层表面划出十字裂纹(长3×3 cm，宽约20 μm)，保证划痕透过涂层抵达金属基体，在室温将划痕涂层放置于质量分数3.5% NaCl溶液中进行浸泡，利用相机拍摄涂层在浸泡第1，5，15和30天的腐蚀情况。

(2)采用电化学工作站对划痕涂层进行电化学阻抗(EIS)测试，进一步评价涂层的防腐性能。电化学测试使用三电极体系，钢板作为工作电极(WE)、饱和甘汞电极(RE)作为参比电极，铂电极作为对电极(CE)，将划痕的涂层置于3.5% NaCl溶液中30 d，测试第1，5，15和30天涂层阻抗模量值，振幅为±10 mV，频率范围为$10^5$~$10^{-2}$ Hz。

## 2 结果与讨论

### 2.1 HMCs的合成与性能研究

**2.1.1** 醇水比对$SiO_2$@RF/$SiO_2$微球的影响：首先制备$SiO_2$@RF/$SiO_2$微球，醇水比对$SiO_2$@RF/$SiO_2$微球的合成有较大的影响，实验分别采用0:1，3:1，9:1和1:0的醇水比制备了4种$SiO_2$@RF/$SiO_2$微球，其SEM微观形貌如Fig.2所示。当醇水比为0:1时，合成的微球形貌如Fig.2(a)所示，几乎不能形成分散的纳米微球，因为过低的醇水比会使TPOS在碱性条件下更快的水解缩聚形成小的低聚物核，水解速率远远高于RF低聚物的聚合速率，进而影响RF预聚物与$SiO_2$微粒的共沉积，形成的RF和$SiO_2$低聚物形态不规则[9]；当醇水比增加为3:1时，所制备的微球如Fig.2(b)所示，微球粒径较均匀，但仍有团聚现象；当醇水比为9:1时，微球形貌如Fig.2(c)，该比例下制备的$SiO_2$@RF/$SiO_2$微球粒径大小均匀，呈现规则的分散的球形形貌；当醇水比为1:0时，合成的微球的形貌如Fig.2(d)所示，微球粒径明显增加，粒径大小不均匀，这是由于体系中醇含量的增加使水解缩聚速率过慢导致的。此外，TPOS水解缩聚速率过慢，RF会生长在$SiO_2$壳内部，RF低聚物还会与剩余的$SiO_2$在二氧化硅壳表面共组装，不利于获得中空结构。综合考虑选用9:1的醇水比合成$SiO_2$@RF/$SiO_2$微球。

**2.1.2** HMCs微球的微观形貌及壁厚：采用醇水比

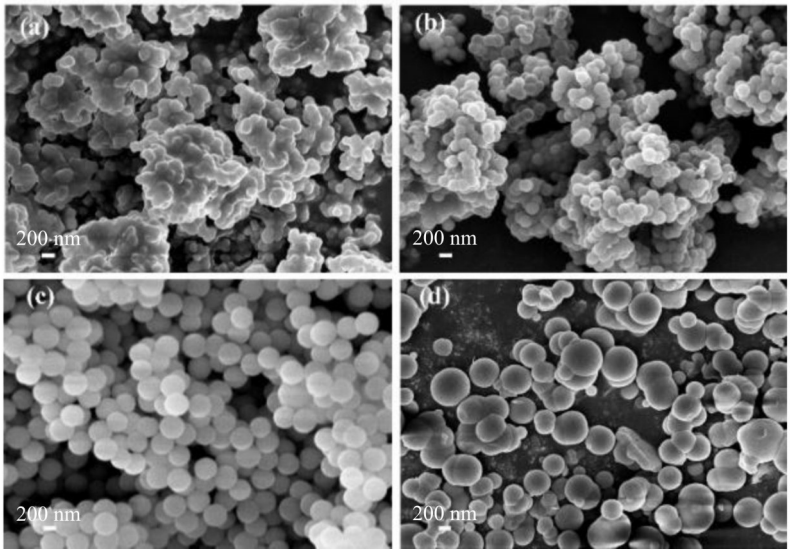



**Fig. 2 SEM images of $SiO_2$@RF/$SiO_2$ microspheres prepared with different alcohol-water ratios**
(a): 0:1; (b): 3:1; (c): 9:1; (d): 1:0

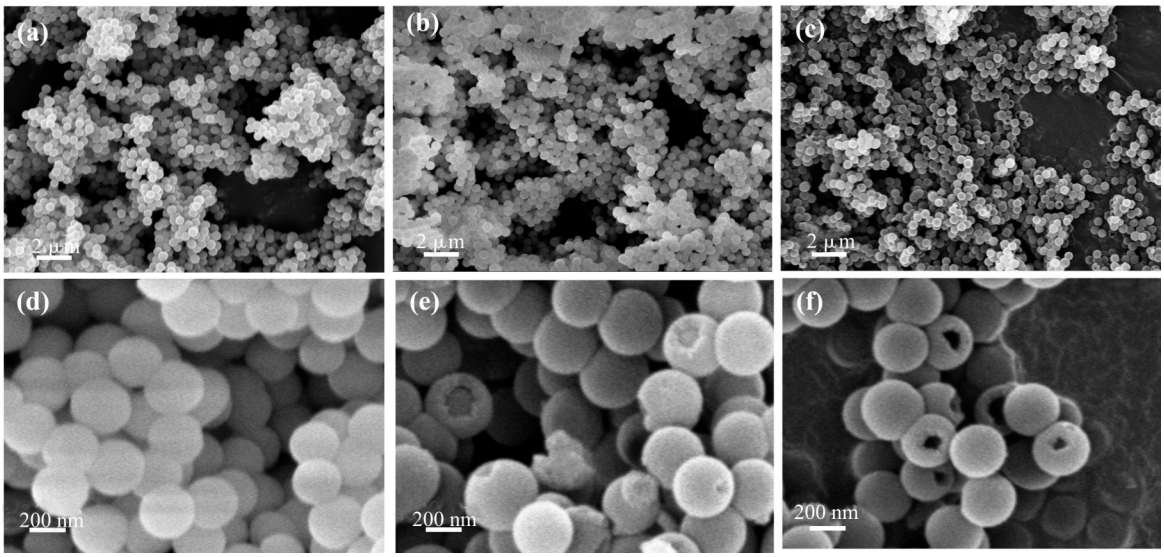



**Fig. 3 SEM morphology of the synthesized microspheres**
(a), (b): $SiO_2$@RF/$SiO_2$; (c), (d): $SiO_2$@C/$SiO_2$; (e), (f): HMCs

为9:1时制备的$SiO_2$@RF/$SiO_2$进行碳化制备得到$SiO_2$@C/$SiO_2$，再进行刻蚀制备得到HMCs微球，其微观形貌如Fig.3所示。Fig.3(a, d)是不同放大倍数下的$SiO_2$@RF/$SiO_2$微球的SEM图，从图中可看出，制得的微球大小均一，粒径规整，且分散性较好；Fig.3(b, e)是经高温碳化后得到的$SiO_2$@C/$SiO_2$微球在不同放大倍数下的SEM图，碳化后的微球表面仍呈规则的球形，从图中几个破裂的微球可以看出，$SiO_2$被成功包覆在碳壳内部，微球呈现核壳结构；Fig.3(c, f)是经过氢氟酸刻蚀$SiO_2$后所得到的中空介孔碳球HMCs的SEM图，可以看出微球形貌依旧规整，强酸的刻蚀没有破坏微球的整体结构，通过观察部分破裂HMCs可以观察到微球内部的$SiO_2$已被成功刻蚀掉，获得了具有中空结构的HMCs。

进一步通过TEM对$SiO_2$@RF/$SiO_2$，$SiO_2$@C/$SiO_2$和HMCs微球进行表征分析，如Fig.4所示。Fig.4(a)是$SiO_2$@RF/$SiO_2$微球的TEM图，此时的RF/$SiO_2$壁层与$SiO_2$核层界限不明显，不能很好地观察到核壳结构；Fig.4(b)是$SiO_2$@C/$SiO_2$微球的TEM图，RF经高温炭化持续热分解后，分子结构发生变

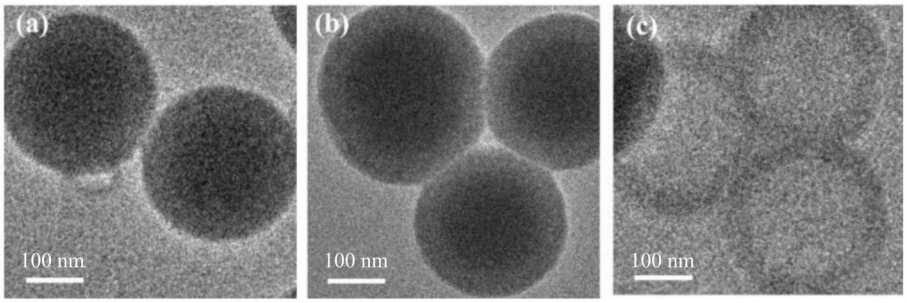



**Fig. 4 TEM images of synthesized microspheres**
(a): $SiO_2$@RF/$SiO_2$; (b): $SiO_2$@C/$SiO_2$; (c): HMCs

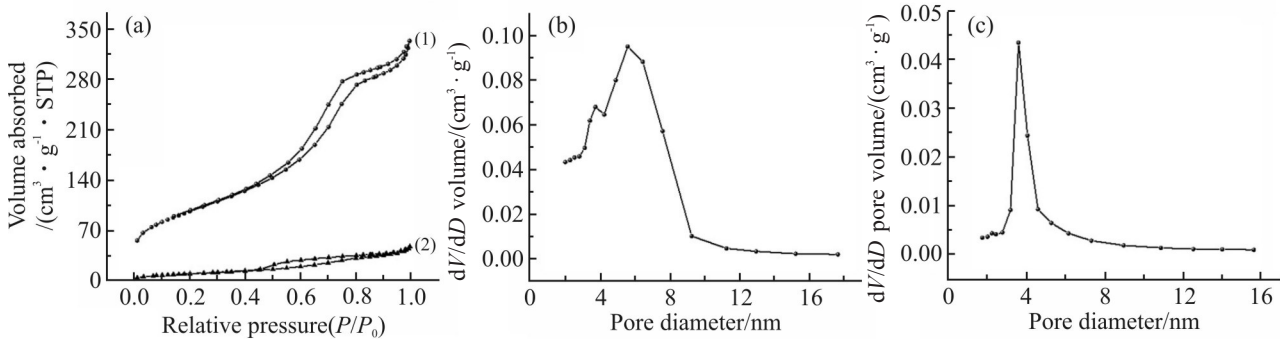



**Fig. 5 (a) $N_2$ adsorption- desorption isotherms; (b) pore size distribution curve of HMCs; (c) pore size distribution curve of BTA@HMCs**

**Tab. 1 $N_2$ adsorption-desorption experimental data of HMCs and BTA@HMCs**

| Sample | BET surface area /($m^2 \cdot g^{-1}$) | Pore volume /($cm^3 \cdot g^{-1}$) | Average pore size/nm |
|---|---|---|---|
| HMCs | 346.716 | 0.521 | 6.011 |
| BTA@HMCs | 45.873 | 0.079 | 4.675 |

化，可较清晰观察到$SiO_2$@C/$SiO_2$微球的核壳结构；Fig.4(c)是HMCs微球的TEM图，经过HF强酸刻蚀后，$SiO_2$被全部刻蚀掉，HMCs呈现出中空结构，且仍保持完整的球形形貌。HMCs微球的粒径约270 nm，壁厚约(50±10) nm。

**2.1.3** HMCs对BTA的负载性能：成功制得HMCs微球后，对其进行负载缓蚀剂BTA，制备得到BTA@HMCs微球。采用比表面积及孔隙度分析仪对制备的HMCs和BTA@HMCs微球的比表面积和孔径分布进行分析，如Fig.5所示。Fig.5(a)为HMCs和BTA@HMCs微球的$N_2$吸附-脱附等温线，由图可知，HMCs及BTA@HMCs微球的$N_2$吸附-脱附等温线均属于IV型等温线，证明它们具有介孔结构，Fig.5(b)和Fig.5 (c)还分别展示了微球的孔径分布曲线。HMCs和BTA@HMCs微球通过$N_2$吸附-脱附等温线经BET，BJH法得到的比表面积、孔体积、孔径等数据见Tab.1。由图表可知，HMCs的比表面积为346.716 $m^2/g$，孔体积为0.521 $cm^3/g$，平均孔径为6.011 nm。当BTA被负载到HMCs后，BTA@HMCs微球的比表面积显著降低至45.873 $m^2/g$、孔体积降低到0.079 $cm^3/g$，孔径减小到4.675 nm。这主要是由于BTA的负载使HMCs微球部分孔隙被填充的缘故，这也说明BTA被成功负载到HMCs中。

## 2.2 BTA@HMCs/PANI微胶囊的形貌

在BTA@HMCs表面原位合成PANI壁层，制得BTA@HMCs/PANI微胶囊，对制备的BTA@HMCs及BTA@HMCs/PANI微胶囊进行SEM分析。Fig.6 (a, b)是通过真空浸渍BTA得到的BTA@HMCs微球

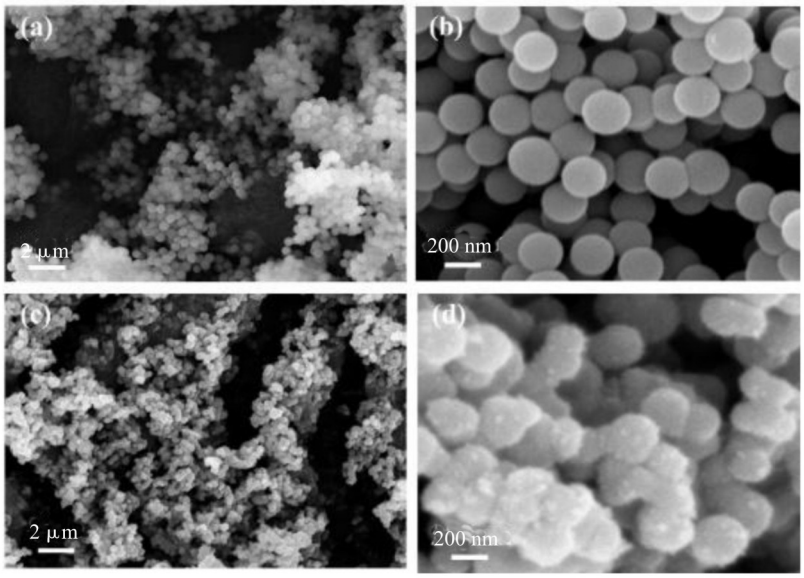



**Fig. 6 SEM images of (a, b) BTA@HMCs microspheres and (c, d) BTA@HMCs/PANI microcapsules at different magnifications**

不同放大倍数下的SEM图，大小均一且形貌规整；Fig.6(c, d)是通过苯胺的原位自聚合制备的BTA@HMCs/PANI微胶囊在不同放大倍数下的SEM图，与BTA@HMCs微球相比，BTA@HMCs/PANI微胶囊外表面由于PANI外层的引入而变得粗糙。

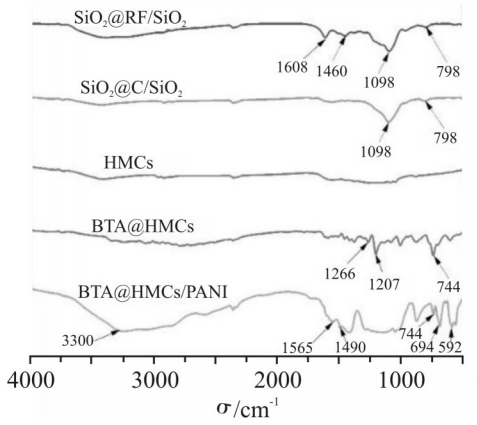



**Fig. 7 FT-IR spectra of microcapsules**

## 2.3 BTA@HMCs/PANI微胶囊的化学结构和热稳定性分析

采用FT-IR对制得的各阶段的微球的化学结构进行分析，如Fig.7所示。对于$SiO_2$@RF/$SiO_2$微球，798 $cm^{-1}$和1098 $cm^{-1}$处的特征峰归因于Si—O—Si的对称和不对称伸缩振动，这些特征峰表明了$SiO_2$的存在，1460 $cm^{-1}$和1608 $cm^{-1}$处出现了苯环骨架C=C的伸缩振动，说明酚醛树脂已经被成功包覆在$SiO_2$表面；对于$SiO_2$@C/$SiO_2$微球，苯环骨架C=C的特征峰消失，说明酚醛树脂被高温碳化；对于HMCs，强酸刻蚀后Si—O—Si的特征峰几乎全部消失，证明$SiO_2$被刻蚀掉，成功制得HMCs微球；对于BTA@HMCs微球，744 $cm^{-1}$处的吸收峰代表BTA苯环的C—H面内弯曲振动，1207 $cm^{-1}$处的吸收峰与特征三唑环的振动有关，1266 $cm^{-1}$处的特征峰为C—H的伸缩振动，这些特征峰都证明了BTA的成功浸渍；对于BTA@HMCs/PANI微胶囊，在592 $cm^{-1}$处出现C—C键特征吸收带，694 $cm^{-1}$处出现C—H键特征吸收峰，1490 $cm^{-1}$和1565 $cm^{-1}$分别是类苯环和醌环C=N的伸缩振动，3300 $cm^{-1}$处出现的峰代表芳香胺中的N—H键，这些特征峰都证明了PANI的成功负载，也说明BTA@HMCs/PANI微胶囊被成功制备。

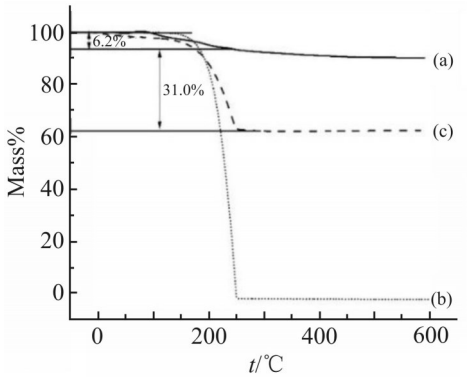



**Fig. 8 TG curves (a) HMCs/PANI, (b) BTA, (c)BTA@HMCs/PANI microcapsules**

采用TG研究BTA@HMCs/PANI微胶囊的热稳定性。为了进行对比分析，在未负载的HMSc表面进行原位沉积PANI壁层，Fig.8分别为HMCs/PANI，BTA和BTA@HMCs/PANI微胶囊的热失重曲线，HMCs/PANI在100 ℃之前几乎不分解，100 ℃以后的微量分解可能是由于表面负载的少量PANI的分解造成的。BTA的热分解起始温度为180 ℃，在250 ℃时全部分解完毕，无质量残留。对于BTA@HMCs/PANI微胶囊，结合了BTA和HMCs/PANI的热分解行为，在180~250 ℃的质量损失主要来自于BTA及PANI的分解，通过TG曲线，可估算出BTA@HMCs/PANI微胶囊中BTA的负载率约为31.0%。这与乙醇萃取法测得的BTA的负载率30%±2.3%相近。

### 2.4 微胶囊自修复涂层的防腐性能

为评价含BTA@HMCs/PANI微胶囊的自修复涂层的防腐性能，在低碳钢表面制备了不同微胶囊含量的环氧树脂涂层（微胶囊质量分数分别为0，1%，5%和10%），通过盐水浸泡和电化学阻抗试验评价复合涂层的防腐性能。

Fig.9所示为盐水浸泡试验中划痕涂层的宏观形貌图。从图中可以看出，纯环氧涂层为透明色，添加不同含量微胶囊的涂层，随着微胶囊含量的增加，涂层颜色不断加深，这主要是由于BTA@HMCs/PANI微胶囊呈黑绿色导致的。如Fig.9(a)所示，纯环氧涂层在浸泡第5天时，由于钢板的暴露，划伤区域已出现严重腐蚀，随着浸泡时间的延长，钢板的腐蚀越来越严重，锈迹变深。Fig.9(b)是添加1% BTA@HMCs/PANI微胶囊的环氧涂层，第5天时，钢板出现腐蚀，腐蚀现象要比纯环氧涂层轻，但随着浸泡天数增加，腐蚀程度加深，这是因为少量微胶囊的添加，初期起到了一定的自修复防腐作用，后期微胶囊中的缓蚀剂被耗尽，涂层失去防腐功能。Fig.9(c)为添加5% BTA@HMCs/PANI微胶囊的环氧涂层，在整个浸泡周期，钢板均未发生明显腐蚀。Fig.9(d)是添加10% BTA@HMCs/PANI微胶囊的环氧树脂涂层，在盐水溶液浸泡第5天出现腐蚀，后期腐蚀加深，说明当微胶囊添加量较大时，破坏了涂层完整性

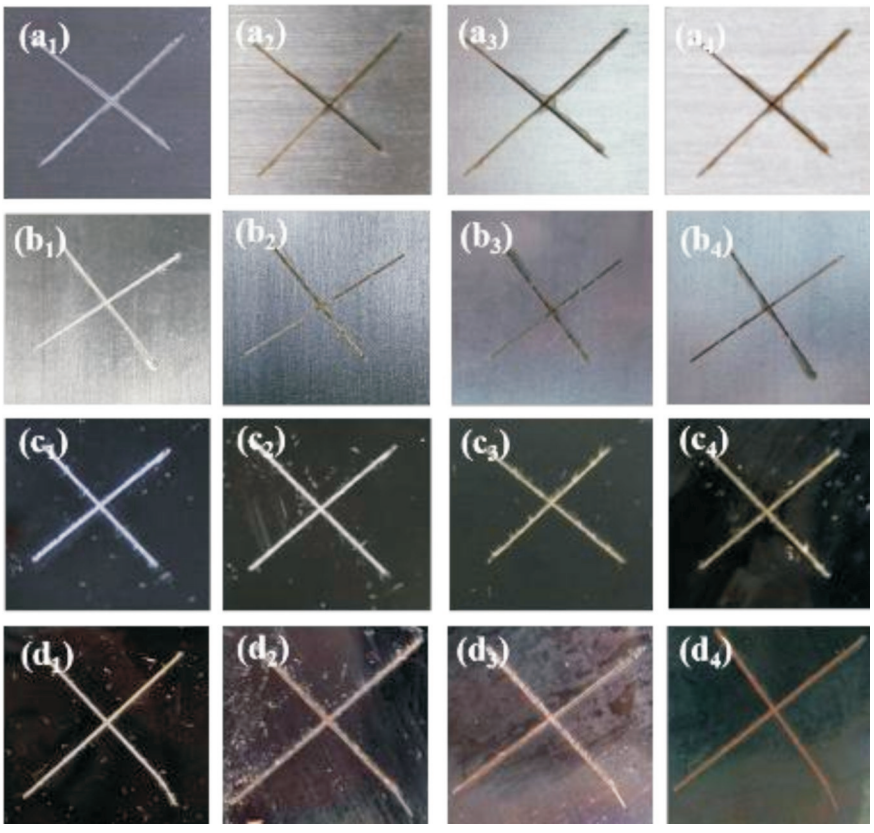



**Fig. 9 Macroscopic corrosion images of epoxy scratch coatings with different microcapsule contents (a~d: 0, 1%, 5% and 10%) after immersion in 3.5% salt solution (1~4: 1 d, 5 d, 15 d and 30 d)**

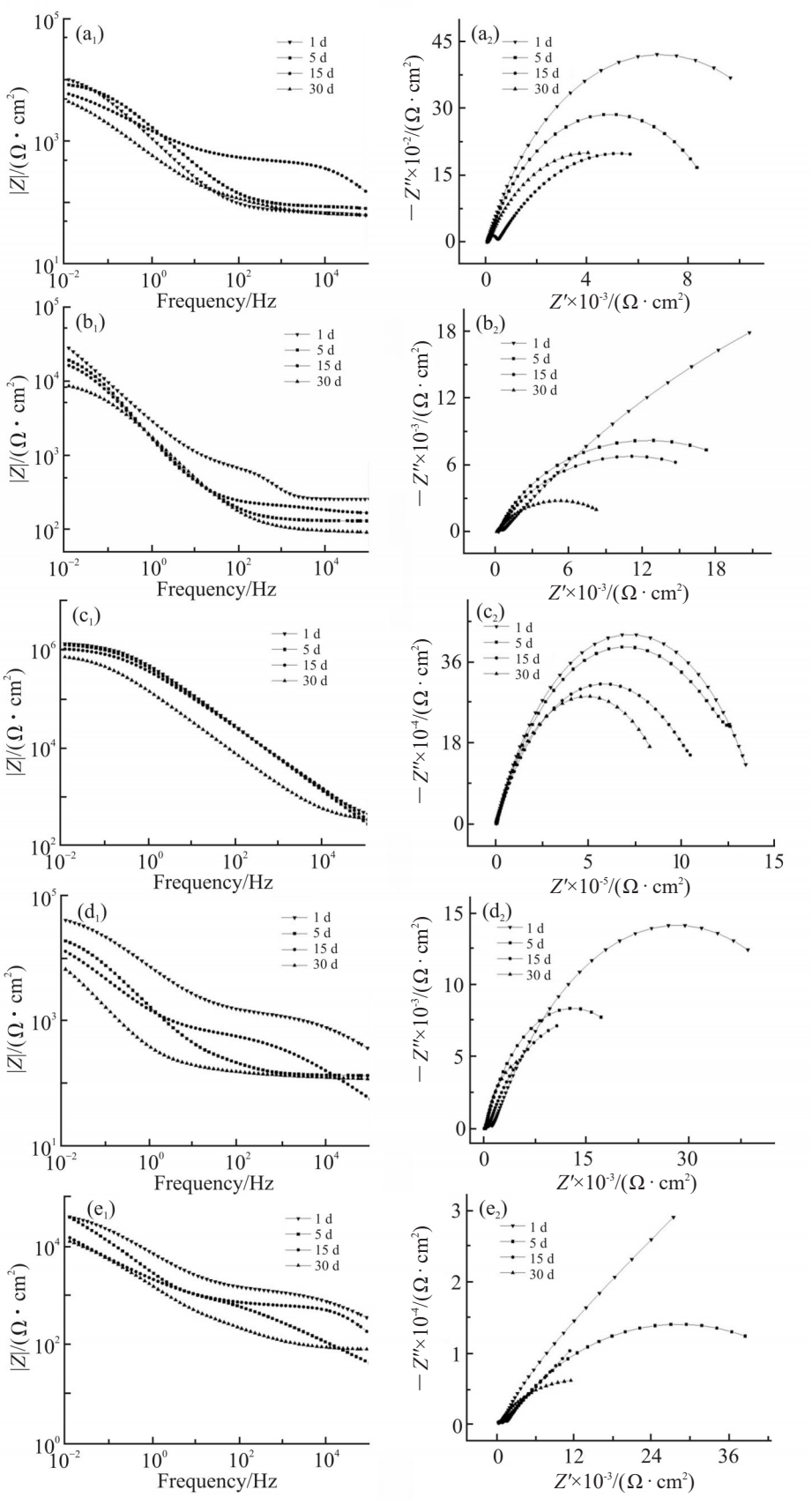



**Fig. 10 Bode and Nyquist plots of epoxy coatings with different BTA@HMCs/PANI microcapsules contents (a) 0, (b) 1%, (c) 5% and (d) 10%, (e) with 5% BTA@HMCs microcapsules after immersion in 3.5% NaCl solution for 30 d**

以及涂层与金属基底的界面结合性，使得腐蚀介质更容易透过涂层到达金属钢板表面引起腐蚀发生。盐水浸泡实验表明，5% BTA@HMCs/PANI微胶囊的自修复环氧涂层对钢板的防腐性能最佳。

为进一步评价含微胶囊的自修复涂层的防腐性能，对复合涂层进行了电化学阻抗测试，试验结果如Fig.10所示，其中Fig.10 ($a_1$~$e_1$)为Bode曲线，Fig.10 ($a_2$~$e_2$)为Nyquist曲线。对比Bode图可知，在整个测试周期纯环氧涂层在低频区的阻抗模量均低于其他几组涂层在低频区的阻抗模量值，说明纯环氧划痕没有修复效果，划痕后防腐性能差(Fig.10($a_1$))。在盐水溶液中浸泡1 d后，含5% BTA@HMCs/PANI微胶囊涂层在低频区的阻抗模量为$1.38\times10^6\ \Omega\cdot cm^2$(Fig.10($c_1$))，均高于含1%微胶囊的涂层和10%微胶囊涂层在低频区的阻抗模量$2.71\times10^4\ \Omega\cdot cm^2$(Fig.10($b_1$))和$3.82\times10^4\ \Omega\cdot cm^2$(Fig.10($d_1$))。随着浸泡时间进一步延长，各涂层在低频区的阻抗模量都呈下降趋势，这是因为电解液逐渐渗透进入涂层划痕处，由于1%微胶囊过低的添加量以及10%微胶囊过高的添加量，环氧涂层在低频区的阻抗模量值均大幅下降，在第30天时，阻抗模量值分别降至$8.03\times10^3\ \Omega\cdot cm^2$和$6.98\times10^3\ \Omega\cdot cm^2$，接近于纯环氧涂层的值。而添加5% BTA@HMCs/PANI微胶囊的环氧涂层，在第30天时，低频区阻抗模量值为$7.65\times10^5\ \Omega\cdot cm^2$，依旧高于其他几组涂层在各个时期的阻抗模量值。证明添加5% BTA@HMCs/PANI微胶囊的环氧涂层具有最优异的防腐性能。Fig.10($a_2$~$d_2$)为复合涂层的Nyquist曲线，随着浸泡时间的延长，Nyquist曲线中电容弧直径均逐渐减小，相比而言，添加5%微胶囊的环氧复合涂层的电容弧直径在整个浸泡周期均处在较大值。综上所述，添加5%微胶囊的环氧复合涂层具有最好的防腐性能。为了进一步证明BTA@HMCs/PANI微胶囊中芯材BTA与壁材PANI具有协同防腐的作用，进行对比实验，制备了添加

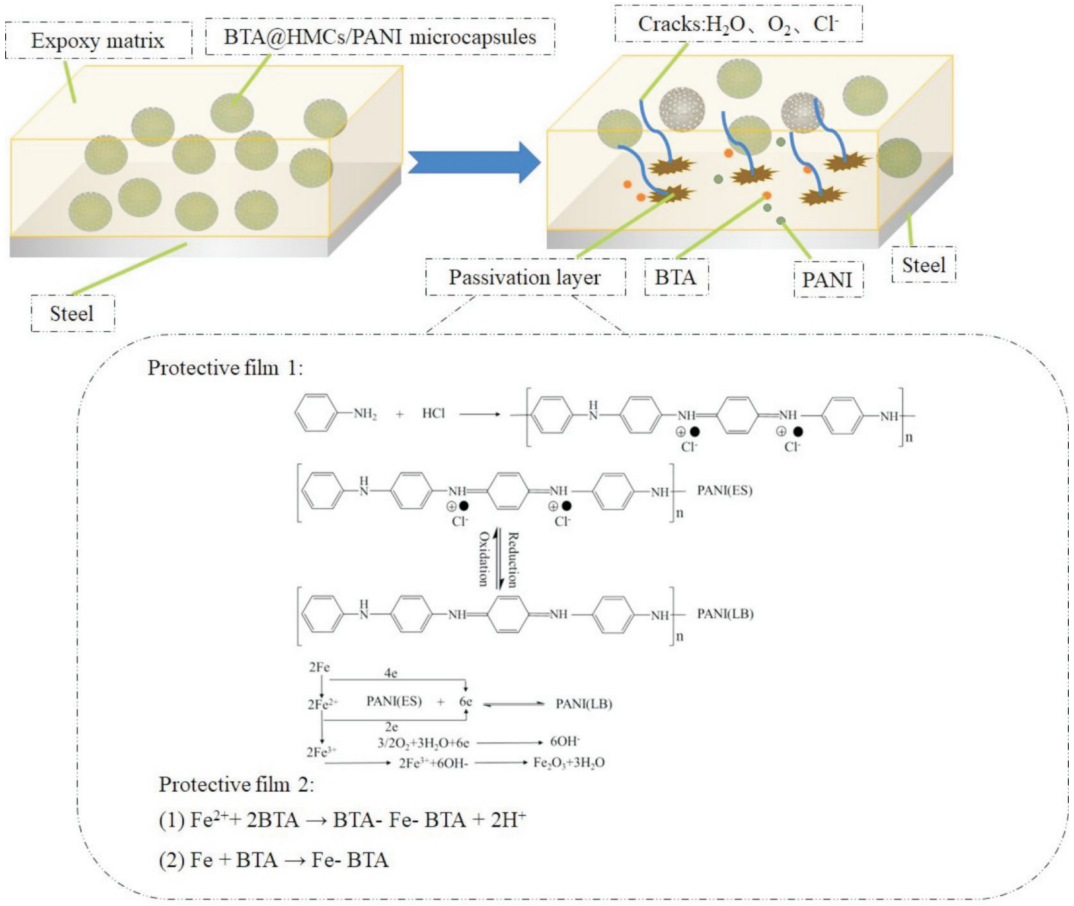



**Fig. 11 Self-healing mechanism of epoxy coated with BTA@HMCs/PANI microcapsules**

5% BTA@HMCs微球的环氧树脂涂层，并对划痕涂层进行电化学阻抗测试，测试结果如Fig.10(e)所示。添加5% BTA@HMCs微球的环氧涂层在低频区的阻抗模量均处于$10^4$~$10^5$ Ω·cm$^2$区间，整体高于纯环氧划痕涂层的低频区阻抗模量($10^4$ Ω·cm$^2$以下)，证明芯材BTA起到一定的防腐作用；而添加5% BTA@HMCs微球的环氧复合涂层在整个浸泡周期的低频阻抗值均低于添加5% BTA@HMCs/PANI微胶囊的环氧划痕涂层的低频阻抗值(~$10^6$ Ω·cm$^2$)，这一结果说明微胶囊壁层PANI也起到了防腐作用。上述结果表明，BTA@HMCs/PANI微胶囊中芯材BTA与壁材PANI具有协同防腐的作用。

### 2.5　自修复涂层的防腐机理

涂层受外界环境的影响导致涂层破裂产生微裂纹时，水、氧气等腐蚀性介质会相继进入涂层内部，攻击金属基体使金属受到腐蚀，产生大量铁离子和铁的聚合物。添加了BTA@HMCs/PANI微胶囊的自修复环氧涂层，首先在金属表面形成第1层保护层，微胶囊壁材PANI起到了关键的作用，PANI通过中间氧化态(ES)和还原态(LB)的可逆氧化还原转换，在金属表面发生了如Fig.11所示的化学反应，最终形成了钝化层，一定程度上阻止了金属的进一步腐蚀；此外，在腐蚀微区低pH环境下，PANI壁材的氨基被质子化，增强了静电斥力，使微胶囊壳层的致密性被削弱，微胶囊芯材缓蚀剂BTA透过壁材而释放。BTA和$Fe^{2+}$在金属表面发生络合形成第二层保护层，进一步阻止了金属的腐蚀。BTA@HMCs/PANI微胶囊中，PANI和BTA协同在金属表面形成钝化层，显著改善了涂层的防腐性能。

## 3　结论

本文以中空介孔碳球为微容器，设计并成功制备了BTA@HMCs/PANI微胶囊。所制备的微胶囊具有规则的球形结构，平均粒径为270 nm，芯材BTA的负载率为31.0%。将BTA@HMCs/PANI微胶囊添加到环氧树脂基体中，制备得到环氧树脂自修复防腐涂层，盐水浸泡试验及电化学阻抗试验表明，添加5% BTA@HMCs/PANI微胶囊的环氧树脂自修复涂层具有最佳的防腐性能，其低频区的阻抗模量值较纯环氧涂层高2~3个数量级。微胶囊中，BTA芯材与PANI壁层分别与金属基底形成钝化层，有效抑制腐蚀介质的渗入，BTA与PANI展现了协同防腐的作用。本文的研究为自修复防腐涂层领域提供了一种新的微胶囊化方法，所设计的中空介孔碳球微容器也可用于负载其它缓蚀剂或功能试剂，并可应用于多种涂层基体中制备多功能涂层。

**参考文献：**


[1] Shchukin D, Mohwald H. Self-repairing coatings containing active nanoreserviors[J]. Small, 2007, 3: 926-943.

[2] Chen Z H, Scharnagl N C, Zheludkevich M L, *et al*. Micro/nanocontainer-based intelligent coatings: synthesis, performance and applications – a review[J]. Chemical Engineering Journal, 2023, 451: 138582.

[3] Liu T, Ma L, Wang X, *et al.* Self-healing corrosion protective coatings based on micro/nanocarriers: a review[J]. Corrosion Communications, 2021,1: 18-25.

[4] Shchukina E, Shchukin D G. Nanocontainer-based active systems: from self-healing coatings to thermal energy storage[J]. Langmuir, 2019, 35: 8603-8611.

[5] 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.

[6] Zhou C L, Pan M F, Li S J, *et al.* Metal organic frameworks (MOFs) as multifunctional nanoplatform for anticorrosion surfaces and coatings[J]. Advances in Colloid and Interface Science, 2022, 305: 102707.

[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] Chen A, Xia K, Zhang L, *et al.* Fabrication of nitrogen-doped hollow mesoporous spherical carbon capsules for supercapacitor [J]. Langmuir, 2016, 32: 8934-8941

[9] Du J, Zong S, Hang Y Z, *et al.* Co-assembly strategy for uniform and tunable hollow carbon spheres with supercapacitor application [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2020, 565: 245-253.

[10] Zhang H W, Noonan O W, Huang X D, *et al*. Surfactant-free assembly of mesoporous carbon hollow spheres with large tunable pore sizes[J]. ACS Nano, 2016, 10: 4579.

[11] Cheng L, Wu H, Li J, *et al*. Polydopamine modified ultrathin hydroxyapatite nanosheets for anti-corrosion reinforcement in polymeric coatings[J]. Corrosion Science, 2021, 178: 109064.

[12] Liu C B, Qian B, Hou P M, *et al*. Stimulus responsive zeolitic imidazolate framework to achieve corrosion sensing and active protecting in polymeric coatings[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2021, 13: 4429-4441.

[13] Hao Y, Zhao Y, Li B, *et al*. Self-healing effect of graphene@PANI loaded with benzotriazole for carbon steel[J]. Corrosion Science, 2020,163: 108246.

[14] Dogn J, Pan W, Luo J, *et al.* Synthesis of inhibitor-loaded polyaniline microcapsules with dual anti-corrosion functions for protection of carbon steel[J]. Electrochimica Acta, 2020, 364: 137299.

[15] Tavandashti N P, Ghorbani M, Shojaei A, *et al*. Inhibitor-loaded conducting polymer capsules for active corrosion protection of coating defects[J]. Corrosion Science, 2016, 112: 138-149.

# Preparation of BTA@HMCs/PANI Microcapsules and Corrosion Resistance of Epoxy Coatings

Beiyao Zhang, Xin Li, Nanqi Shi, Rui Zhou, Jiaying Jin, Haiyan Li

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

**ABSTRACT:** Hollow mesoporous carbon spheres (HMCs) synthesized by hard template method was used as microcontainers. BTA@HMCs/PANI microcapsules loaded with corrosion inhibitor benzotriazole (BTA) were successfully prepared by vacuum impregnation and in-situ polymerization. The prepared microcapsules were spherical with an average particle size of about 270 nm, a wall thickness of (50±10) nm, and a core content of 31.0%. The self-healing epoxy coating with 5% BTA @ HMCs/PANI microcapsules has the best corrosion resistance. The salt water immersion experiment shows that the epoxy composite coating has no obvious corrosion phenomenon after 30 d of immersion, and the EIS electrochemical impedance experiment shows that the impedance modulus of the epoxy composite coating in the low frequency region is 2~3 orders of magnitude higher than that of the pure epoxy coating. At the same time, the synergistic anti-corrosion mechanism of microcapsule core material corrosion inhibitor BTA and microcapsule wall material PANI was revealed.

**Keywords:** hollow mesoporous carbon spheres; microcapsules; self-healing coating; corrosion resistance