http://pmse.scu.edu.cn

智能响应性微胶囊防腐自修复研究进展

苏姣姣，尹 晗，李海燕，王 俊，侯晓儒
（东北石油大学 化学化工学院 黑龙江省石油与天然气化工省重点实验室，黑龙江 大庆 163318）

摘要：智能响应性微胶囊在防腐涂层中的合理应用，可以赋予涂层主动抑制金属腐蚀的功能，这对于提高金属在腐蚀环境中的耐久性至关重要。文中综述了近几年来智能响应性微胶囊用于涂层防腐自修复领域的研究进展。简要概述了微胶囊防腐自修复机理，微胶囊的制备方法，其中包括界面聚合、原位聚合、乳液聚合等。重点阐述了智能响应性微胶囊通过pH值和特定离子、光或多重响应来防腐自修复的研究现状，并对该领域的发展前景进行了展望。

关键词：微胶囊；自修复；防腐；响应性释放
中图分类号：TG174.4 **文献标识码：**A **文章编号：**1000-7555（2024）11-0146-10

大多数金属及其合金，如铜(Cu)、镍(Ni)、镁和碳钢，在工业生产及应用中经常会受到腐蚀。在金属表面涂上防腐涂层，将金属与腐蚀介质隔离，是一种经济有效的防腐方法[1~3]，其中，在金属基体上涂覆与缓蚀剂结合的保护涂层是最常见的办法。而广泛使用的缓蚀剂含有铬酸盐和磷酸盐，由于其高度的环境毒性，在许多国家已经被禁止使用[4]。防护涂层作为结构的最外层，在运输、安装和使用过程中往往处于被破坏或划伤的高风险中，这种微观损伤通常难以检测，导致腐蚀过程逐渐发生并扩散，因此赋予涂层的自主修复功能逐渐成为研究热点[5]。在许多自愈材料开发的方法中，微胶囊化是最有效和最广泛使用的方法[6]，特别是智能响应型微胶囊，凭借其独特的核壳结构和可设计的触发方式应运而生[7]。智能响应微胶囊可在受到内部或外部刺激时表现出及时触发的能力，因此，其已成为各种应用领域的创新材料，包括药物输送、能量储存、防腐和自修复[8,9]。它通过将核心材料与外界环境隔离，并在接触周围刺激时释放核心剂来发挥其性能。目前，新兴的基于pH值、特定离子、光或多重响应的自修复微胶囊为裂缝修复提供了更有前途的解决方案[10]。本文介绍了自修复微胶囊的制备机理及方法，并对智能响应性防腐微胶囊的研究前景进行了展望。

1 微胶囊自修复机理

腐蚀是一个世界性的问题，是指大多数金属及其合金材料在外界环境作用下，产生损耗与破坏的自然过程，它不能完全避免。无论是发达国家还是发展中国家，每年都因腐蚀造成巨大的经济损失[11~14]。其过程通常伴随着电化学反应，金属材料在阳极发生氧化反应，失去电子；与此同时电子受体，如氧气、氢离子等具有氧化性的物质就会在阴极得到电子，形成电化学腐蚀，这加快了腐蚀速率。为了延缓腐蚀，不同的技术被应用于抑制阴极和阳极反应或两者同时发生来抑制腐蚀[15]。其中一种有效控制腐蚀的方法，是在金属表面施加保护涂层，它通过阻碍金属基材与腐蚀介质（氧气、水的物质）直接接触来降低材料被腐蚀的风险，延长金属材料的使用寿命[16]。

传统的防护涂层在使用期间会产生裂缝，这些

doi: 10.16865/j.cnki.1000-7555.2024.0220
收稿日期：2023-12-18
基金项目：东北石油大学引导性创新基金项目（15071202128）；东北石油大学人才引进科研启动经费资助项目（13051202104）；
黑龙江省自然科学基金资助项目（LH2023E013）
通讯联系人：苏姣姣，主要从事自修复高分子材料研究，E-mail: sujj_1005@163.com

细微的损伤难以检测，会成为腐蚀介质接触金属基材的通道，形成点蚀，使涂层的性能下降，最终失效[17]。为了及时检测并修复这些裂缝，研究者们逐渐把目光放在涂层材料的自修复功能上。与传统涂层相比，自修复涂层可以在“被动”保护金属材料的基础上，“主动”修复在使用期间产生的内部裂缝以维持材料的性能[18]。

自修复涂层根据修复机理的不同可分为两类。一类为本征型自修复，这类涂层在制备时不需要额外引入修复剂，依靠的是材料分子之间的可逆动态键。当材料出现损伤时，在一定的外界刺激下，这些键能够重新组合，在分子水平上实现自主修复，属于涂层材料本身的性质。另一类为外援型自修复，是通过在涂层中或表面掺杂活性物质（如缓蚀剂、修复剂等），材料破损后能释放活性物质与涂层交联，对损伤处进行填补和修复[19,20]。

如果直接将活性物质引入涂层中，一方面，活性物质的不可控释放会导致修复剂过早与基材、空气接触而失活，降低修复效果；另一方面，活性物质的直接引入势必会对涂层的性能有影响，比如导致涂层的力学性能下降，附着能力变差等。因此，研究者们开始开发能够负载活性物质的容器，这些容器能暂时把活性物质与基材分离开来,在破损时，修复剂释放，及时有效地对涂层进行修复[21]。

作为外援自修复的一种，自从2001年White S. R.提出“微胶囊型”自修复材料后，掺杂负载修复剂或缓蚀剂的微胶囊自修复防腐涂层已经得到了广泛的研究和应用[22]。Fig.1所示为微胶囊型材料自修复的示意图，裂缝的扩散导致了微胶囊的破裂，修复剂从破碎的微胶囊渗出到涂层材料中，与掺杂到涂层中的催化剂相遇，进而固化填补修复裂缝。

微胶囊以其包封率高、制备方法简单、功能性强等特点而著称。根据壁材的不同，微胶囊可以分为有机、无机及有机/无机杂化微胶囊3个类别。常见的有机微胶囊壁材有聚脲、聚苯胺、聚砜和聚（尿素-甲醛）等，这些聚合物壁材具有良好的稳定性，可以为芯材提供良好的屏障；无机微胶囊一般为含有介孔结构的无机容器，如介孔SiO_2、介孔TiO_2、玻璃微珠和金属有机框架（MOF）等，通过浸渍的方式负载芯材；有机/无机杂化胶囊，一般是通过皮克林（Perking）乳液法，使无机纳米粒子均匀分散到聚合物材料中，赋予微胶囊更好的力学性能、热传导性和磁性等优异性能[23]。

芯材修复剂或缓蚀剂大多为液体形式，通常被封装在微胶囊中，它的作用方式是从破裂的微胶囊流出，填补损伤。修复剂主要有2种类型：一种是双

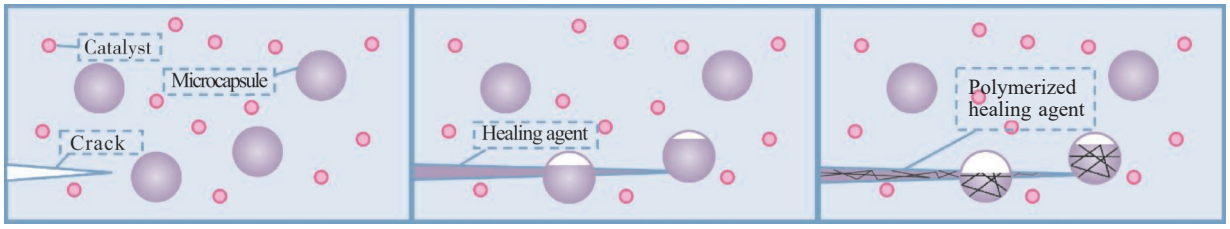


Fig. 1 Schematic diagram of self-healing of microencapsulated materials

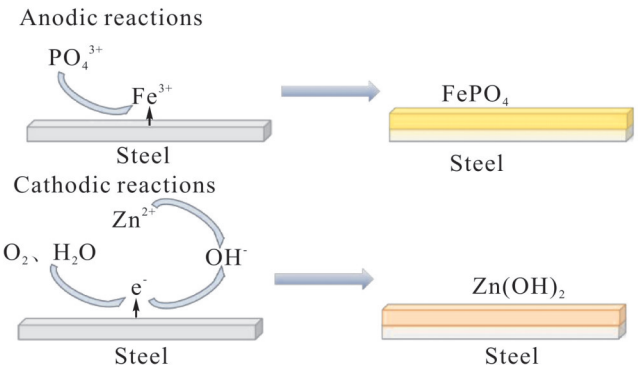


Fig. 2 Mechanism of negative and anode corrosion inhibitors

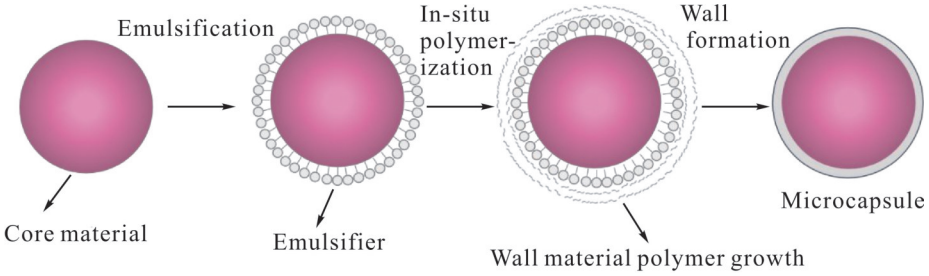


Fig. 3 Schematic diagram of interface aggregation

组分自愈剂，如环氧树脂从微胶囊中释放出来后需要与催化剂接触后固化，对裂缝进行修补；另一种是单组分自愈剂，如异氰酸酯和干性油，不需要催化剂，它们可以自发与空气中的水或氧气反应固化，进行自修复。缓蚀剂分为阳极抑制剂、阴极抑制剂和混合抑制剂[21]。如Fig.2所示，其中阳极抑制剂能与阳极区域的金属阳离子结合形成钝化膜以抑制金属腐蚀。阳极抑制剂的缓蚀作用取决于缓蚀剂的浓度，当浓度较高时，可以在金属表面形成完整的钝化膜。常见的阳极抑制剂有铬酸盐、磷酸盐和硅酸盐。阴极抑制剂通过在阴极区域产生沉积物来阻碍阴极和阳极之间的电子流动，如碳酸锌、磷酸钙等。混合抑制剂，即有机抑制剂，其缓蚀作用通过2步实现，第1步是抑制剂通过静电作用吸附在金属表面上，第2步抑制剂分子与金属表面之间通过化学相互作用，如配位作用等，形成钝化膜[15]。

2 智能微胶囊制备方法

智能刺激响应微胶囊是在依赖于损伤引起机械刺激的传统微胶囊的基础上，在受到如温度、pH值、腐蚀介质或光变化刺激后，精准控制释放芯材来发挥其功效，该性质使其成为能够应用于各个领域的新型创新材料，如防腐自修复、药物输送等。要想实现以上作用，微胶囊的制备需要考虑3个因素：(1)稳定的壁材；(2)有效的缓蚀剂或修复剂；(3)刺激-反应层，该层是在囊壁上进行修饰，如聚电解质层层自组装(LBL)、纳米材料作为纳米塞或利用超分子的结构来封住介孔结构等。刺激响应微胶囊能敏锐察觉变化进而快速对材料进行修复是目前的研究重点。最初微胶囊的制备是基于乳液聚合设计的，随着技术的发展，微胶囊的制备技术目前多达200多种，根据胶囊壳形成机制的不同，主要分为化学方法、物理方法和物理化学方法，本部分将着重介绍负载修复剂微胶囊的制备方法。

2.1 界面聚合

界面聚合通常是将2种活性基团不同的单体溶解在2种不混溶的溶剂中，在溶液界面处结合生成微胶囊聚合物膜，其机理如Fig.3所示[24]。在界面聚合中，2种组分在界面处反应，从而能在较小的相周围形成聚合物膜。界面聚合法最初是由杜邦公司发明的用于制备含2种单体的共聚物。采用界面聚合法制备微胶囊时，通常选择水和有机溶剂作为液相体系。在反应过程中，2种单体分别溶解，核心物质溶解在分散相中。如果芯材可溶于水，则形成油包水乳状液，如果芯材可溶于有机溶剂，则形成水包油乳状液。加入乳化剂以稳定系统。在反应过程中，两相的单体扩散到乳液界面聚合形成微胶囊包覆芯材。

2.2 原位聚合

原位聚合是一种基于水包油(O/W)乳液的制备技术，使用这种方法制备微胶囊的过程中，修复剂形成油滴(分散相)，单体(低聚物)和引发剂分散到水中(连续相)。反应首先为预聚体的形成，随着不溶于水相的预聚体分子含量的上升，逐渐沉积在油滴表面，随着聚合反应的进行，预聚体不断交联形成包裹芯材的外壳。关键一步在于预聚体在芯材表面的沉积，所以在过程中要注意pH值的调节、温度的控制，以及乳化剂的选择和比例。原位聚合方法操作简单，经济高效，已用于制备脲醛(UF)、三聚氰胺-甲醛(MF)、三聚氰胺-脲醛(MUF)和苯酚-甲醛(PF)微胶囊[25,26]。

2.3 皮克林乳液聚合

近年来，固体粒子作为乳化剂的Pickering乳液

法在微胶囊制备中得到了广泛使用，这些乳液不仅比表面活性剂乳化的乳液更稳定，乳液液滴还可以作为模板引导固体粒子在其界面上进行组装。通常利用这种方法来制备有机-无机杂化微胶囊。Perking固体粒子不仅替代了传统有机表面活性剂，减少了有机物对环境的污染，还参与了壁的形成，赋予了囊壁更好的力学性能、抗渗透性能等[27]。

2.4　模板法

在实际应用中，虽然直接合成的方法仍然是首选，但是模板法在制备微胶囊方面仍然非常有用[28]。例如，可以通过自模板工艺直接从固体对应物中制备空心TiO_2微胶囊，而无需额外的牺牲模板。二氧化钛胶体微球通过在酒精溶液中水解获得钛前体，如钛(IV)异丙醇或钛(IV)乙氧基，然后凝固无定形的TiO_2纳米粒子形成微球。从原始溶液中分离后，将微球转移到含有少量表面活性剂聚丙烯酸(PAA)的二甘醇(DEG)溶液中，将该体系在200 ℃保持适当的时间，最终形成TiO_2微胶囊。微胶囊可以通过离心方便地从反应溶液中分离出来，然后用无水乙醇清洗，最后分散在极性溶剂水或乙醇中[29]。

2.5　溶胶凝胶法

溶胶-凝胶法也是一种常用的制备无机纳米微胶囊的方法，以阳离子表面活性剂为乳化剂，可以在溶液中成功制备出微米级的微球。溶胶-凝胶法的主要优点是产物纯度高，粒径分布窄，在低温实现均匀的纳米结构。例如，利用该方法制备了二氧化硅包覆正十六烷的相变微胶囊，通过对油水界面二氧化硅壳形成机理的鉴定，认为其可能是(带正电的表面活性剂-卤化物离子-带正电的二氧化硅)静电相互作用的电荷控制机理或在阳离子乳化剂上的反应速率控制自组装形成稳定的SiO_2微胶囊[30]。

3　智能微胶囊防腐自修复研究进展

智能响应性微胶囊作为自修复涂层的特点是将含有活性有效载荷(缓蚀剂、自修复剂或传感剂)的微或纳米载体掺入合适的有机涂层基质中。封装在纳米或微载体中的有效载荷可以在外界刺激(如pH值变化、离子浓度变化、温度变化、氧化或还原)下释放，然后迁移或扩散到涂层中的损坏部位，以抑制金属腐蚀并恢复原始涂层的屏障性能。

3.1　pH响应性微胶囊

金属发生腐蚀的同时总是伴随着局部区域的pH值变化，阴极区由于氧气的还原而pH增加，阳极区由于金属离子的水解而pH值下降。pH值响应微胶囊能够敏锐检测到pH值的变化，从而释放出修复剂修复裂缝，抑制腐蚀。大量的研究集中于以生物相容性较好的空心介孔二氧化硅为容器，在其表面进行修饰，使其具有pH响应特性，如通过层层自组装技术（LBL）包覆聚电解质层、利用金属有机框架、锌量子点、层状双金属氢氧化物（LDH）、金属酚醛网络等为纳米阀[31]。

张琲瑶等[32]以硅藻土为纳米容器，用具有pH响应特性的Cu^{2+}与苯并三氮唑（BTA）络合在硅藻土（DME）表面，制备了pH响应型BTA@DME/Cu^{2+}-BTA微胶囊。由于Cu^{2+}-BTA具有在低pH环境中解络合的特性，可以实现硅藻土对所负载的缓蚀

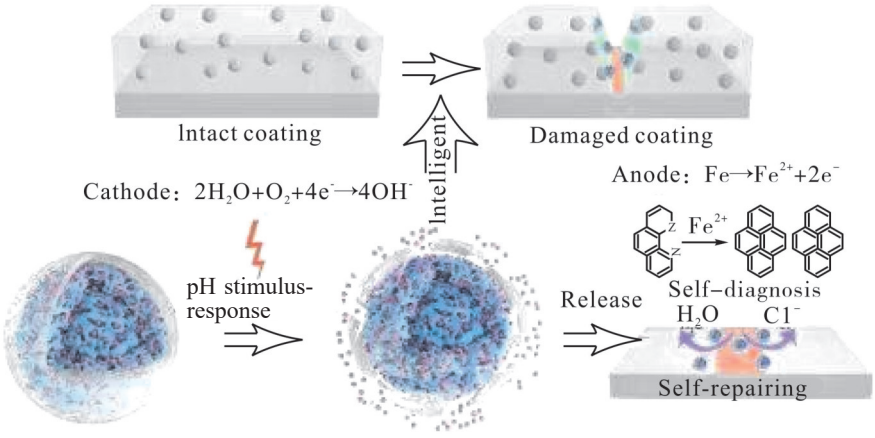


Fig. 4　Corresponding self-repairing and self-diagnosis mechanism of composite coating[14]

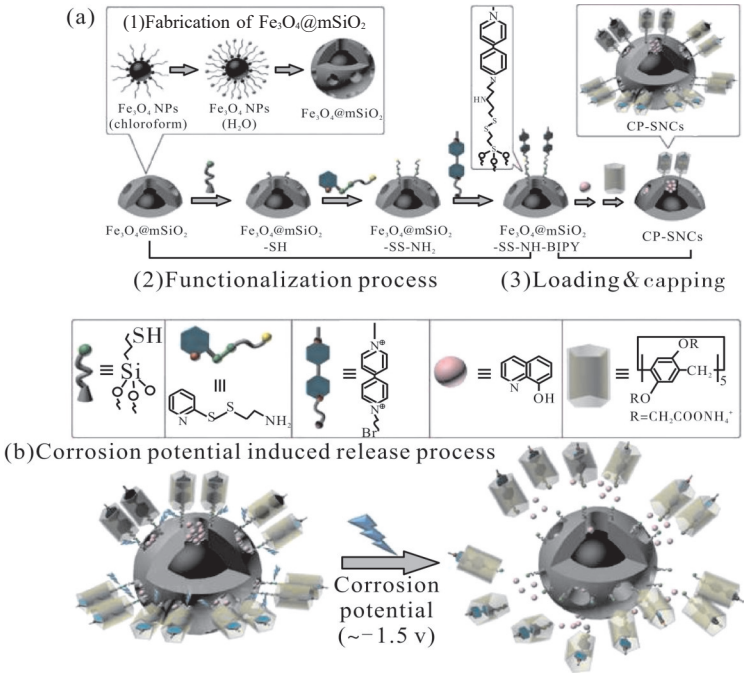


Fig. 5 Schematic illustration of (a) synthetic route of CP-SNCs and (b) corrosion-potential-induced release process[36]

剂BTA的控制释放，来抑制碳钢基材的进一步腐蚀。结果证明，BTA@DME/Cu^{2+}-BTA微胶囊在涂层中的掺杂量为5%时，环氧涂层具有最佳的腐蚀抑制效果。

Fan等[14]将邻菲罗啉（Phen）装入介孔TiO_2中，然后用聚乙烯亚胺（PEI）及聚苯乙烯磺酸盐（PSS）聚电解质层对纳米容器表面进行修饰，制备了Phen@TiO_2核壳粒子。如Fig.4所示，Phen@TiO_2可以同时作为损伤探针和缓蚀剂，外层PEI/PSS聚电解质层对pH敏感，在酸性或碱性条件下可被破坏，导致Phen的可控释放，避免意外泄漏。最后，将Phen@TiO_2粒子加入到互穿聚合物网络中制备了复合涂层，并对复合涂层的性能进行了系统评价。结果表明，Phen@TiO_2的智能复合涂层具有优异的抗磨损、抗腐蚀、自修复和自报告多种功能，在材料保护方面具有很大的实际应用潜力。

3.2 氧化还原响应性微胶囊

氧化还原反应材料已被用作微纳米载体，用于在腐蚀性环境中控制有效载荷的释放。电化学电位的改变可以通过控制聚合物链的分子排列来实现氧化还原反应材料的释放。导电聚合物如聚苯胺(PANI)和聚吡咯(PPy)通过微乳液聚合形成氧化还原反应纳米胶囊，分别包封腐蚀抑制剂(3-硝基水杨酸)和自愈剂(二缩水甘油酯醚和端接二羧酸的聚二甲基硅氧烷)。这是因为在氧化状态下，聚苯胺和聚吡咯化学结构中胺-亚胺基团之间的强氢键使它们的聚合物链更加紧密，从而阻止了有效载荷的扩散。在腐蚀条件下和电化学还原下，聚苯胺和聚吡啶聚合物链由于氢键数量减少和迁移率增加而松动，从而外壳提供了更大的渗透性，允许有效载荷的释放[33,34]。另一种氧化还原反应释放活性剂的策略是裂解氧化还原不稳定的二硫键[35]。一种缓蚀剂，2,5-二巯基-1,3,4-噻二唑(DMcT)，通过氧化聚合，同时包裹在聚苯胺纳米粒子中。经电化学还原后，主链被二硫键裂解解聚，从而释放出DMcT。磁性二氧化硅纳米粒子是通过反相微乳液合成的，并被柱状芳烃和联吡啶的二硫桥超分子组件功能化，功能化的磁性二氧化硅纳米球负载缓蚀剂，通过电化学还原裂解纳米粒子表面的二硫键释放缓蚀[15]。

Fu等[36]提出了一种具有快速自愈功能的新型腐蚀电位刺激反馈活性涂层，用于镁合金的保护。如Fig.5所示，腐蚀电位刺激响应智能纳米容器(CP-SNCs)是基于在磁性纳米载体(Fe_3O_4@$mSiO_2$)的外表面安装超分子组件而设计和合成的，由二硫键连接。当施加镁合金的腐蚀电位时，由于二硫键的断裂和超分子组装体的去除，8-羟基喹啉（8-HQ）立即

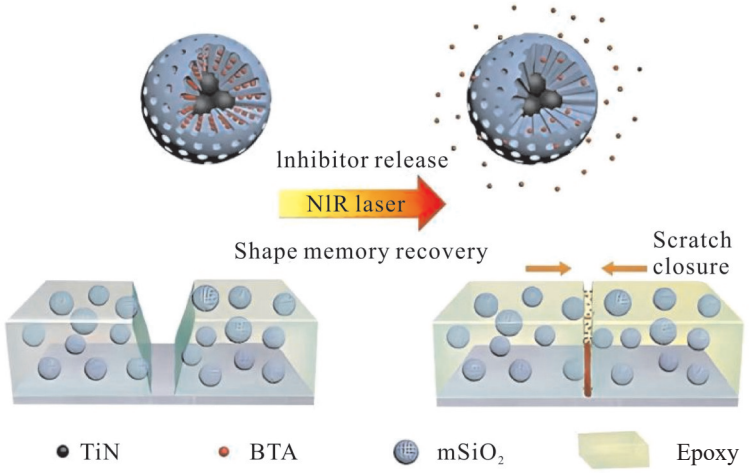


Fig. 6 Schematic diagram of photothermal- triggered self- healing performance of epoxy resin immobilized with TiN-BTA@mSiO$_2$ NPs[20]

释放。特殊设计的腐蚀电位刺激反馈活性涂层的优势体现在以下2个方面：(1) 与位置依赖的pH或离子强度刺激强度不同，相对稳定的腐蚀电位刺激与位于涂层底部的CP-SNCs耦合，增强了涂层的响应灵敏度；(2) 镁合金表面附近高密度的CP-SNCs为镁合金局部损伤区快速修复提供了最大限度的支持。腐蚀电位刺激反馈活性涂层不仅在0.1 mol/L的NaCl中表现出优异的防腐性能，而且具有明显的快速自愈功能。其响应时间快、自愈速度快的特点，有利于形成可靠的保护膜，抵御侵略物种的长期侵袭，是一种很有前途的镁合金防护材料[36]。

3.3 光响应性微胶囊

这种胶囊是由光敏纳米粒子或聚合物的混合壳制成的，这些聚合物能够吸收近红外光或紫外光，并在光催化反应下被激活。紫外(UV)响应胶囊在涂层系统中更受关注，而近红外(NIR)响应胶囊在生物系统中更受关注。此外，在光催化反应过程中，微胶囊被分解，有机黏附物质被降解为水和二氧化碳，达到自清洁杀菌的目的。虽然这种机制符合对环境友好型触发器的需求，但光响应微胶囊无法在光无法到达的胶凝材料内部发挥其能力[34,37]。

Ma等[19]介绍了一种制备可逆和光响应微胶囊的新方法，在药物、香料和农药的控释方面有很好的应用前景。他们开发了含有邻位取代偶氮苯的聚酰胺壳微胶囊，在可见光照射下能发生反顺异构化。采用油水界面聚合法制备了微胶囊，并用扫描电镜观察了微胶囊的表面形貌和截面形貌。采用气相色谱-质谱联用技术对光照射引发的香味释放进行了监测。通过将邻位取代偶氮苯加入聚酰胺壳中，研究人员成功地修改了壳的形态，从而增强了被封装物质在可见光下的渗透性和释放。香味释放机制归因于光照射下改性偶氮苯的长度减少。这种光诱导的微胶囊压缩提供了一种独特的方法来精确调节封装材料的释放。

Toohey等[20]介绍了一种由等离子体氮化钛纳米粒子(TiN NPs)的光热响应激活的双作用自修复腐蚀保护的新型纳米复合涂层。TiN@SiO$_2$核壳纳米容器作为苯并三唑(BTA)缓蚀剂的储层加入到形状记忆环氧涂层基体中。在近红外(NIR)光照射下，TiN的产热效应不仅可以促进缓蚀剂从纳米容器中释放到缝隙中，还可以触发受损环氧树脂的形状记忆效应，使涂层划痕合并。因此，双作用自修复机制结合了基于缓蚀剂的保护层和划痕闭合的形成，有效地抑制了金属表面的腐蚀过程。表面表征和电化学测量结果表明，加入2% TiN-BTA@SiO$_2$的纳米复合涂层具有最佳的防腐蚀性能和优异的自修复性能，可在近红外照射30 s内启动。这种光控自愈方法在设计具有超快响应时间和高愈合效率的下一代自愈涂层方面具有潜在的用途(如Fig.6所示)。

3.4 离子响应性微胶囊

离子触发微胶囊的设计旨在解决混凝土中氯离子对钢筋的腐蚀问题。通常，用于钢筋的缓蚀剂被

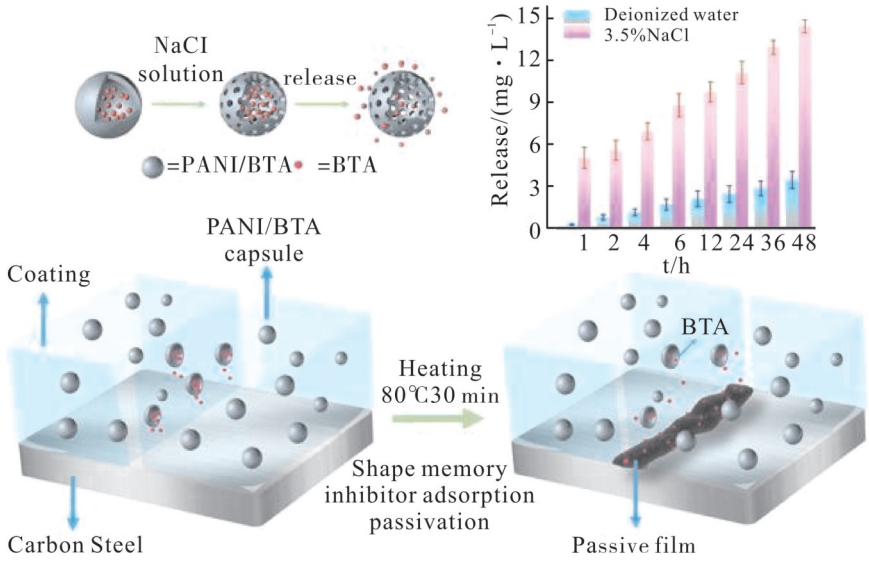


Fig. 7 Schematic diagram of the self-healing coating containing PANI/BTA nanocapsules[39]

封装在微胶囊中以减轻钢腐蚀的问题。微胶囊外壳最常用的材料是聚合物配体和金属离子配位化合物。金属离子与外界离子反应形成沉淀或可溶性配合物，从而改变胶囊的孔隙度并释放出核心物质。通常设计的触发离子包括氯离子、碳酸盐离子和硫酸盐离子。为了解决氯离子引起的腐蚀问题，采用海藻酸银或层状双氢氧化物作为外壳材料来实现氯离子触发工艺。氯离子可与壳材料中的银离子发生反应，导致氯银沉淀形成，随后壳材料溶解。这种胶囊是通过外壳材料和某些离子之间的相互作用来激活，包括开关反应、解体和解聚。离子响应型微胶囊可以在离子逐渐侵入的情况下被触发，遗憾的是，由于使用了重金属离子制备胶囊的外壳，外壳材料的扩散会造成环境污染[38]。

如Fig.7所示，以形状记忆聚合物(SMP)环氧涂层和聚苯胺/苯并三唑(PANI/BTA)纳米胶囊为基础，制备了一种三作用自愈涂层，以提高碳钢的防腐性能。PANI/BTA纳米胶囊具有双重功能：(1) PANI作为盐(NaCl)响应开关，可以实现BTA缓蚀剂的可控释放，使其吸附在金属表面抑制腐蚀；(2) 聚苯胺能促进Fe_2O_3钝化层的形成。热响应性SMP涂层可以缩小加热后的划痕尺寸，这有利于减少完全覆盖钢表面所需的缓蚀剂的数量。采用电化学阻抗谱研究了不同含量聚苯胺/BTA纳米胶囊的自愈性能。0.5% PANI/BTA涂层具有良好的自愈性能，自愈率可达96%以上。在刮伤区形成了Fe_2O_3钝化层，可以抵抗钢的腐蚀。双功能PANI/BTA纳米胶囊与环氧涂料的形状记忆效应的协同作用使其表现出最佳的自愈性能[39]。

3.5 多重响应性微胶囊

微/纳米容器也有可能对多种刺激做出反应，因此能在各种环境条件下选择性或同时释放主动有效载荷[40]。然而，这些额外的刺激通常与腐蚀无关，而是与其他外部刺激有关。多响应微纳容器可以为控制释放提供额外的可能性，并可以提高涂层的防护性能。双响应杂合微胶囊的BTA释放可以在近红外(NIR)光和酸性条件下诱导进行。混合微胶囊是在还原氧化石墨烯片上生长介孔二氧化硅外壳，然后负载BTA缓蚀剂，然后将聚(N,N-二甲氨基乙基甲基丙烯酸酯)(PDMAEMA)涂覆在杂合微胶囊表面，PDMAEMA的胺基在酸性条件下被质子化，PDMAEMA链相互排斥，为BTA的释放创造了孔。在近红外照射下，BTA的释放速度加快，关闭近红外照射后释放速度减慢，光热效应促进了杂化微胶囊中BTA的释放[16]。

介孔聚多巴胺(PDA)微粒子的形成使得介孔PDA微粒中聚二甲基硅氧烷液滴的收缩和释放成为可能。将得到的PDA微粒子分散在氨基硅油(ASO)中，将ASO加载到微粒子中，然后分散在氧化锌纳米粒子的水分散体中，获得三重响应的PDA/ASO/ZnO

微粒子。ASO的释放可以通过紫外线照射、近红外(NIR)光或酸性/碱性条件触发。在紫外光照射下，ZnO驱动的光催化降解会导致PDA外壳降解，从而使ASO释放，微粒被破坏。在近红外照射下，PDA微粒子发生光热转换，导致微粒子局部温度升高，微粒中产生的热量使ASO分子以布朗运动运动，并释放出来。在酸性(pH=1~3)和碱性(pH=11~14)条件下，PDA/ASO微粒中的ZnO被溶解，为ASO的释放打开通道。此外，在较低的pH值和较高的pH值下，ASO和PDA均表现出相同的电正性和电负性电荷特性，这使得ASO与PDA之间产生静电排斥，从而导致ASO从PDA微粒中释放出来[41]。

Wang等[42]提出了一种具有分层损伤报告和愈合能力的新型光热响应复合环氧树脂体系，该体系是由负载结晶紫内酯(CVL)和菲罗啉(Phen)的介孔聚多巴胺纳米球实现的。涂层的损伤是通过增强的荧光来显示的，并且可以在近红外照射90 s内快速关闭。此外，按需释放的腐蚀探针(Phen)能够与局部腐蚀产生的Fe^{2+}离子螯合，产生明显的视觉红色来报告腐蚀坑和抵抗腐蚀的发展过程。提出的智能涂层为实现一般涂层缺陷和基材腐蚀的分层自报告和自修复功能提供了概念，因此在智能防腐应用中具有一定的应用潜力。

4　结语与展望

外源性自修复材料，如基于微胶囊的自修复涂层，由于其易于生产、成本低和应用简单而被广泛接受。各种防腐应用领域，如石油和天然气、基础设施、汽车、工业设备和海事，迫切需要制造具有多响应和多隔室的智能微胶囊，使其能够同时响应大范围的刺激，真正实现智能。外源型自修复不能修复在涂层同一位置发生的损伤，材料的自愈依赖于可逆键或开关键的形成，较大的缺陷是无法修复涂层的破裂面积。虽然自愈涂层的研究和开发在防腐应用方面取得了很大进展，但仍有进一步发展的机会。一个重要的问题是修复大规模或更复杂的损伤(如金属和涂层之间的界面缺陷)。未来可以用于开发更大缺陷的自愈，是在腐蚀过程中改善通过涂层基质的传输途径，或者在保持涂层整体屏障性能完整性的同时，尽可能增加涂层基质中活性剂的负荷。

参考文献：

[1] Cao Y H, Zheng D J, Zhang F, *et al*. Layered double hydroxide (LDH) for multi-functionalized corrosion protection of metals: a review[J]. Journal of Materials Science & Technology, 2022, 102: 232-263.

[2] Wu Y M, Jiang F W, Qiang Y J, *et al*. Synthesizing a novel fluorinated reduced graphene oxide-CeO_2 hybrid nanofiller to achieve highly corrosion protection for waterborne epoxy coatings [J]. Carbon, 2021, 176: 39-51.

[3] 李昱锋, 孔明洁, 李斌, 等. 二次掺杂制备聚苯胺/石墨烯/碳纳米管复合材料及其防腐性能[J]. 高分子材料科学与工程, 2023, 39(8): 81-90.
Li Y F, Kong M J, Li B, *et al*. Preparation and anti-corrosion properties of polyaniline/graphene/carbon nanotube composites by secondary doping[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2023, 39(8): 81-90.

[4] Wei J F, Li B C, Jing L Y, *et al*. Efficient protection of Mg alloy enabled by combination of a conventional anti-corrosion coating and a superamphiphobic coating[J]. Chemical Engineering Journal, 2020, 390: 124562.

[5] Ma L W, Wang J K, Zhang D W, *et al*. Dual-action self-healing protective coatings with photothermal responsive corrosion inhibitor nanocontainers[J]. Chemical Engineering Journal, 2021, 404: 127118.

[6] 李武强, 李有堂, 辛军博, 等. 微胶囊型智能自愈复合材料的研究进展[J]. 高分子材料科学与工程, 2023, 39(12): 157-165.
Li W Q, Li Y T, Xin J B, *et al*. Development of microencapsulated intelligent self-healing composites[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2023, 39(12): 157-165.

[7] Xue S Y, Li B F, Mu P, Li J, *et al*. Designing attapulgite-based self-healing superhydrophobic coatings for efficient corrosion protection of magnesium alloys [J]. Progress in Organic Coatings, 2022, 170: 106966.

[8] Li H, Qiang Y J, Zhao W J, *et al*. 2-Mercaptobenzimidazole-inbuilt metal-organic-frameworks modified graphene oxide towards intelligent and excellent anti-corrosion coating[J]. Corrosion Science, 2021, 191: 109715.

[9] Kozlica D K, Kokalj A, Miloev I. Synergistic effect of 2-mercaptobenzimidazole and octylphosphonic acid as corrosion inhibitors for copper and aluminium – an electrochemical, XPS, FTIR and DFT study[J]. Corrosion Science, 2020, 182: 109082.

[10] Li B F, Xue S Y, Mu P, *et al*. Robust Self-healing graphene oxide-based superhydrophobic coatings for efficient corrosion protection of magnesium alloys[J]. ACS Applied Materials &

Interfaces, 2022, 14: 30192-30204.

[11] Xie Y M, Meng X C, Mao D X, *et al*. Homogeneously dispersed graphene nanoplatelets as long- term corrosion inhibitors for aluminum matrix composites[J]. ACS Applied Materials and Interfaces, 2021, 13: 32161-32174.

[12] Yimyai T, Crespy D, Rohwerder M. Corrosion- responsive self-healing coatings[J]. Advanced Materials, 2023, 35: 1-24.

[13] 戴佳静, 李昀晓, 李翀, 等. 一种环保聚氨酯自沉积防腐涂料的制备及性能[J]. 高分子材料科学与工程, 2023, 39(12): 58-63.
Dai J J, Li Y X, Li C, *et al*. Preparation and properties of an environment-friendly polyurethane self-deposition anti-corrosion coating[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2023,39 (12): 58-63.

[14] Cai M, Lin Q, Li W, *et al*. Phen@TiO_2 modified epoxy resin/ polyacrylate IPN composite coating towards wear/corrosion resistance and intelligent self- repairing/diagnosis[J]. Progress in Organic Coatings, 2022, 173: 107207.

[15] Liu X C, Wang J, Wang Z, *et al*. Durable self- healing coating system based on pH- responsive core- shell nanostructures[J]. Progress in Organic Coatings, 2023, 183: 107724.

[16] Ni X X, Gao Y J, Zhang X H, *et al*. An eco- friendly smart self-healing coating with NIR and pH dual- responsive superhydrophobic properties based on biomimetic stimuli-responsive mesoporous polydopamine microspheres[J]. Chemical Engineering Journal, 2021, 406: 126725.

[17] Zhang H, Sun W, Wang L D, *et al*. Photothermal cyclic self-healing coating with long- term corrosion protection based on bifunctional graphene[J]. Chemical Engineering Journal, 2023, 473: 145164.

[18] Chen K L, Zhou S X, Yang S, *et al*. Fabrication of all- water-based self- repairing superhydrophobic coatings based on UV-responsive microcapsules[J]. Advanced Functional Materials, 2015, 25: 1035-1041.

[19] Ma L W, Wang J K, Zhang D W, *et al*. Dual- action self- healing protective coatings with photothermal responsive corrosion inhibitor nanocontainers[J]. Chemical Engineering Journal, 2021, 404: 127118.

[20] Toohey K S, Hansen C J, Lewis J A. Transparent self- healing polymers based on encapsulated plasticizers in a thermoplastic matrix[J]. Advanced Functional Materials, 2011, 21: 4705-4711.

[21] Zhang H, Zhang X, Bao C, *et al*. Direct microencapsulation of pure polyamine by integrating microfluidic emulsion and interfacial polymerization for practical self- healing materials[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2018, 6: 24092-24099.

[22] Therriault D, Brown E, Kessler M, *et al*. Autonomic healing of polymer composites[J]. Nature, 2001, 415: 817-817.

[23] Li W, Matthews C C, Yang K, *et al*. Damage detection: autonomous indication of mechanical damage in polymeric coatings[J]. Advanced Materials, 2016, 28: 2275-2275.

[24] Wang T H, Liu X B, Luo J, *et al*. Reduction of interfacial polycondensation self- limitation through solvent swelling to dynamically modulate shell thickness and structure of microcapsules[J]. Polymer, 2023, 285: 126369.

[25] Zotiadis C, Patrikalos I, Loukaidou V, *et al*. Self-healing coatings based on poly(urea- formaldehyde) microcapsules: in situ polymerization, capsule properties and application[J]. Progress in Organic Coatings, 2021, 161: 106475.

[26] Xie J Y, Han L, Luo Z, *et al*. Microcapsule- based autonomous self- healing of electrical damage in dielectric polymers induced by in situ generated radicals[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2023, 15(8):11185-11192.

[27] Qian B, Zheng Z, Liu C, *et al*. Microcapsules prepared via Pickering emulsion polymerization for multifunctional coatings [J]. Progress in Organic Coatings, 2020, 147: 105785.

[28] Zhou Z Y, Gao Y H, Chen X, *et al*. One- pot facile synthesis of double- shelled mesoporous silica microcapsules with an improved soft-template method for sustainable pest management [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2021, 13: 39066-39075.

[29] Hu Y X, Ge J P, Sun Y G, *et al*. A self- templated approach to TiO_2 microcapsules[J]. Nano Letters, 2007, 7: 1832 – 1836.

[30] He F, Wang X D, Wu D Z. New approach for sol-gel synthesis of microencapsulated n- octadecane phase change material with silica wall using sodium silicate precursor[J]. Energy, 2014, 67: 223-233.

[31] Thakare D R, Xiong T M, Flueck I L, *et al*. Acid- responsive anticorrosion microcapsules for self- protecting coatings[J]. Macromolecular Chemistry and Physics, 2022, 223: 2100382.

[32] 张琲瑶, 金佳赢, 张茗珺, 等. pH响应型BTA@DME/Cu^{2+}-BTA微胶囊的制备及涂层的防腐性能[J]. 高分子材料科学与工程, 2023, 39(12): 25-34.
Zhang B Y, Jin J y, Zhang M J, *et al*. Preparation of pH-responsive BTA@DME/Cu^{2+}- BTA microcapsules and corrosion resistance properties of coatings[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2023, 39(12): 25-34.

[33] Udoh I I, Shi H, Daniel E F, *et al*. Active anticorrosion and self-healing coatings: a review with focus on multi- action smart coating strategies[J]. Journal of Materials Science & Technology, 2022, 116: 224-237.

[34] Huang Z L, Song Z J, Zhang Y S, *et al*. A state-of-the-art review of self-healing stimuli-responsive microcapsules in cementitious materials[J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2023, 119: 153-180.

[35] 杨坤妮, 潘远凤, 蔡平雄, 等. 氧化还原/pH双响应性蔗渣纤维素基水凝胶的制备及药物缓释性能[J]. 高分子材料科学与工程, 2021, 37(10): 145-152.
Yang K N，Pan Y F, Cai P X, *et al*. Preparation and drug release of redox-pH dual-responsive bagasse cellulose-based hydrogels[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2021, 37(10): 145-152.

[36] Ding C D, Xu J H, Tong L, *et al*. Design and fabrication of a novel stimulus-feedback anticorrosion coating featured by rapid self-healing functionality for the protection of magnesium alloy [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2017, 9: 21034-21047.

[37] Chen S S, Han T, Liu J K, *et al*. Visualization and monitoring of dynamic damaging–healing processes of polymers by using AIEgen-loaded multifunctional microcapsules[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2022, 10: 15438-15448.

[38] Wang X G, Zhu J L, Zou F B, *et al*. CaAl-NO_2 LDH hybrid self-healing microcapsules with chloride triggering: towards synergistic corrosion resistance[J]. Composites Part B, 2023, 264: 110902.

[39] Guo Z H, Li T, Chen T L, *et al*. Salt-gated releasing effect to open visual self-reporting/self-repairing function of coatings toward corrosion protection[J]. ACS Sustainable Chemistry and Engineering, 2023, 11: 4738-4748.

[40] Yu B, Cheng J, Fang Y, *et al*. Multi-stimuli-responsive, topology-regulated, and lignin-based nano/microcapsules from Pickering emulsion templates for bidirectional delivery of pesticides[J]. ACS Nano, 2024, 18: 10031-10044.

[41] Sun Y, Yuan S C, Fan W H, *et al*. A smart composite coating with photothermal response, anti-UV and anti-corrosion properties[J]. Chemical Engineering Journal, 2023, 452: 138983.

[42] Cheng L, Liu C B, Zhao H C, *et al*. Hierarchically self-reporting and self-healing photothermal responsive coatings towards smart corrosion protection[J]. Chemical Engineering Journal, 2023, 467: 143463.

Progress on Research of Intelligent Microcapsule Anti-Corrosion Self-Healing

Jiaojiao Su, Han Yin, Haiyan Li, Jun Wang, Xiaoru Hou

(*Heilongjiang Provincial Key Laboratory of Oil and Gas Chemical Technology, College of Chemistry & Chemical Engineering, Northeast Petroleum University, Daqing 163318, China*)

ABSTRACT: The rational application of smart stimuli-responsive microcapsules in anti-corrosion coatings can endow the coatings with the function of active anticorrosion of metal, which is crucial for improving the durability of metal materials in corrosive environments. The research progress of intelligent responsive microcapsule anti-corrosion self-healing in recent years was reviewed. The mechanism of anti-corrosion self-healing and preparation methods of microcapsules, including interfacial polymerization, in-situ polymerization and emulsion polymerization, were briefly reviewed. This paper focused on the research status of intelligent responsive microcapsule repair to anti-corrosion self-healing through pH value and specific ions, light or multiple responses, and the development prospects in this field were prospected.

Keywords: microcapsules; self-healing; anti-corrosion; responsive release