http://pmse.scu.edu.cn

DMTD@HMSNs微胶囊改性自修复环氧涂层的防腐性能

周 锐[1],罗安宇[1],石楠奇[2],罗红欣[2],李海燕[2],李志科[1]
(1. 东北石油大学 机械科学与工程学院,黑龙江 大庆 163318;2. 东北石油大学 化学化工学院,黑龙江 大庆 163318)

摘要:微胶囊型自修复涂层因具有出色的防腐和自修复性能成为目前防腐涂层领域研究的热点。文中以缓蚀剂二巯基噻二唑(DMTD)为芯材、中空介孔二氧化硅(HMSNs)为壁材,通过溶胶凝胶法和真空浸渍法制备了DMTD@HMSNs微胶囊。研究了醇水比对HMSNs微球形貌的影响,通过扫描电镜、红外分析、热重分析等表征技术对微胶囊的形貌、化学结构及微胶囊中芯材DMTD的负载率进行了分析。结果表明,醇水比9:1时制备的HMSNs微球形貌最佳;HMSNs能够成功负载DMTD,负载率为25.38%。通过盐水浸泡实验和电化学阻抗谱(EIS)实验研究了不同DMTD@HMSNs微胶囊含量的环氧(EP)复合涂层的防腐性能,添加质量分数5% DMTD@HMSNs微胶囊的EP涂层表现出优异的防腐和自修复性能,揭示了DMTD@HMSNs微胶囊改性环氧涂层的自修复及防腐机理。

关**键词:**微胶囊;自修复;防腐涂层
中图分类号:TG174.4 **文献标识码:**A **文章编号:**1000-7555(2024)12-0114-13

金属材料的腐蚀给社会经济发展带来严重的挑战。据不完全统计,目前全世界范围内每年因腐蚀产生的损失已占国民生产总值GDP的4.2%[1]。目前,防腐涂层仍是世界各国防止金属锈蚀、延长金属结构服役寿命的主要手段[2]。传统的聚氨酯、环氧、有机硅树脂等防腐涂层,主要是在金属基底和腐蚀介质之间起到物理隔绝的作用,虽可在一定程度上满足金属短期的防腐需求,但在长期使用过程中会产生损坏或开裂,使金属暴露于腐蚀性环境中。为解决这一问题,研究人员引入了微胶囊技术,即将微胶囊嵌入有机涂层中,实现对金属的有效防护[3]。微胶囊通常包含自修复剂或缓蚀剂,当涂层遭受损害时,微胶囊会破裂释放出自修复剂或缓蚀剂,形成自修复膜或钝化膜,以阻止腐蚀介质的进一步渗入[4-6]。这种技术将防腐保护提升到了一个新的水平,增加了金属结构的寿命和可靠性,同时减少了维护和修复的成本。介孔二氧化硅纳米粒子因具有高的比表面积及孔体积通常被用作纳米容器负载缓蚀剂;有机缓蚀剂8-羟基喹啉、苯并三氮唑等,无机缓蚀剂钼酸盐等均被成功的负载在介孔二氧化硅纳米粒子内并应用于防腐涂层中,展现了优异的防腐性能[7-9]。

本文采用中空介孔二氧化硅(HMSNs)负载二巯基噻二唑(DMTD)缓蚀剂制备了DMTD@HMSNs微胶囊。探究了不同醇水比对二氧化硅纳米粒子成球性的影响。此外,DMTD文献中多用于金属铜的防腐,且效果良好,本文针对DMTD对碳钢的防腐性能开展了研究,在碳钢表面制备含DMTD@HMSNs微胶囊的自修复环氧涂层,通过盐水浸泡实验和电化学阻抗实验对不同DMTD@HMSNs微胶囊含量的自修复环氧涂层的防腐性能进行了研究,揭示了涂层自修复及防腐机理。

doi: 10.16865/j.cnki.1000-7555.2024.0207
收稿日期:2023-11-06
基金项目:黑龙江省自然科学基金资助项目(LH2023E013)
通讯联系人:李志科,主要从事自修复涂层的研究,E-mail: lizhike78@126.com

1　实验部分

1.1　原料与仪器

二巯基噻二唑（DMTD）：工业级，中山市迪欣化工有限公司；十六烷基三甲基溴化铵（CTAB）：质量分数99%，阿拉丁；氢氧化钠（NaOH）：分析纯，天津大茂化学试剂厂；无水乙醇：质量分数99.7%，天津鼎盛鑫化工有限公司；正硅酸乙酯（TEOS）：质量分数98%，阿拉丁；液体石蜡：分析纯，天津市北化学试剂第二厂；环氧树脂901 A（双酚A类）及固化剂901 B（胺类）：工业级，东莞市好宜达化工有限公司；Q235B钢板：天津楚鑫盛钢铁（牌号：Q235；质量等级：B，C≤0.20%，Si≤0.35%，Mn≤1.4%，S≤0.045%，P≤0.045%），尺寸为80 mm×80 mm×1 mm。

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；数显高速分散均质机：FJ200-SH型，上海沪析实业有限公司；电化学工作站：CS350，武汉科斯特仪器有限公司；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。

1.2　HMSNs的制备

采用Liu的HMSNs合成方法[10]。在200 mL不同醇水比的混合溶液中加入0.2 g CTAB，并滴加2 mol/L NaOH溶液至pH=9。向混合溶液中加入2 g液体石蜡，使用均质机以5000 r/min的速度高速乳化5 min，得到稳定的水包油乳液。将乳液转移至三口烧瓶后逐滴加入2 g TEOS，在80 ℃条件下400 r/min磁力搅拌作用下反应2 h。反应结束后将产物进行过滤，使用去离子水和无水乙醇洗涤2~3次，烘干后得到液体石蜡@SiO_2微胶囊。将所得微胶囊在600 ℃煅烧3 h，除去液体石蜡模板剂和表面活性剂，即可得到HMSNs。

1.3　DMTD@HMSNs的制备

将0.6 g DMTD加入25 mL无水乙醇中，充分搅拌得到DMTD与无水乙醇的混合溶液。取0.1 g HMSNs加入上述溶液中磁力搅拌10 min，再超声分散10 min。将该混合液放置于真空干燥箱中，在30 ℃真空浸渍4 h。取出混合液，充分搅拌，再次进行真空浸渍步骤，重复以上操作步骤2~3次。将混合溶液进行离心分离，然后使用无水乙醇洗涤2~3次。将产物放入真空干燥箱中，在60 ℃干燥12 h，得到DMTD@HMSNs微胶囊。

1.4　DMTD@HMSNs/EP自修复涂层的制备

将Q235钢板用砂纸打磨，去除表面的锈迹，再使用无水乙醇冲洗，去除表面的油渍，将钢板置于30 ℃的烘箱中干燥备用。称取一定量的环氧树脂及固化剂，质量比为3:1，搅拌均匀后放入70 ℃的烘箱中预热。将制得的DMTD@HMSNs微胶囊按照质量分数0%，1%，5%和10%分别加入到已预热的EP混合液中。将混合溶液超声分散20 min，以确保微胶囊在EP基体中均匀分散。将掺有微胶囊的EP与无水乙醇混合，并加入喷枪中，均匀喷涂在钢板表面。将喷涂涂层的钢板放入50 ℃的烘箱中，固化5 h，制备得到含DMTD@HMSNs微胶囊的EP复合涂层。

1.5　测试与表征

1.5.1　*微胶囊的表征*：采用SEM对HMSNs的形貌及粒径进行表征，测试电压为10 kV；采用FT-IR对DMTD@HMSNs微胶囊的化学结构进行表征，扫描波数范围为500~4000 cm^{-1}；采用TG对DMTD@HMSNs微胶囊中DMTD负载率及微胶囊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 ℃。

1.5.2　*涂层的表征*：（1）盐水浸泡试验：使用美工刀在涂层表面划长约2.5 cm、宽约30 μm的“十字叉”划痕，划痕要划透涂层至钢板表面。将划痕涂层置于质量分数3.5%的NaCl溶液中浸泡30 d，观察涂层划痕区在盐水中浸泡第1，10，20和30天后的宏观腐蚀形貌。（2）电化学阻抗实验：分别采用未划痕涂层和划痕涂层进行电化学研究，划痕方法与盐水浸泡试验相同，将2种涂层分别置于质量分数3.5%的NaCl溶液中浸泡30 d，测试涂层在盐水中浸泡第1，10，20和30天后的电化学数据并进行拟合分析。（3）涂层附着力测试：按照国标GB/T9286，使用格尺与美工刀在涂层表面划出2 mm×2 mm的网格，随后使用胶带在其垂直方向反复按压粘贴50次。观察涂层在切口交叉处与沿切口边缘处的脱落情况，对比国标GB/T9286给出附着力等级。

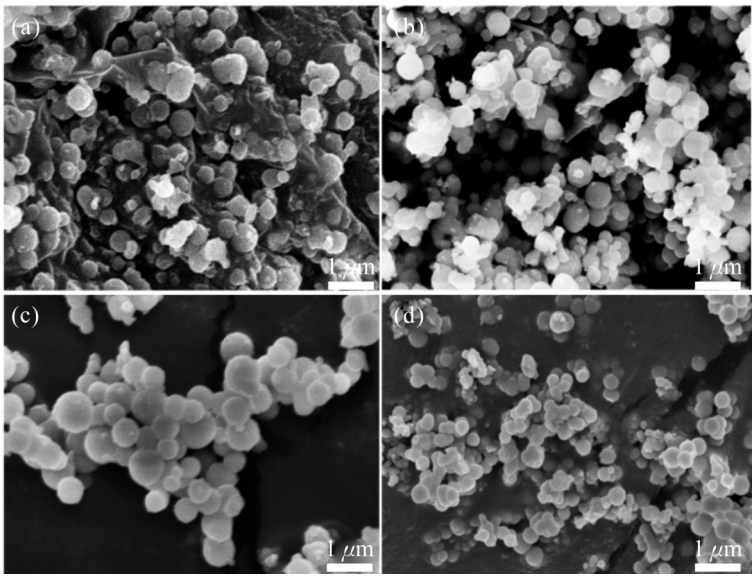


Fig. 1 SEM morphology of HMSNs prepared with different alcohol-to-water ratios: (a) 1:1; (b) 4:1; (c) 9:1; (d) 10:0

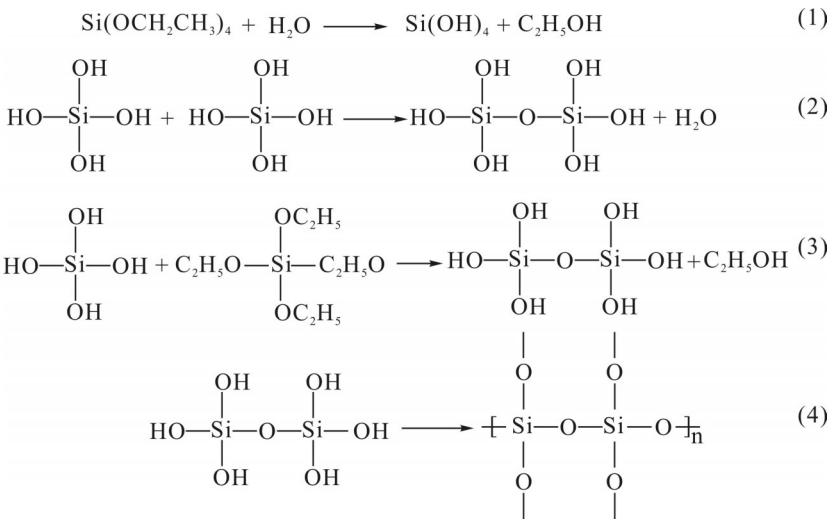


Fig. 2 Hydrolysis equation of TEOS

2 结果与讨论

2.1 醇水比对HMSNs成球性的影响

醇水比是影响HMSNs成球性的主要因素，实验中分别讨论了醇水比为1:1，4:1，9:1和10:0条件下制备的HMSNs的形貌。当醇水比为1:1时，HMSNs的成球性较差，部分出现非球型形貌，如Fig.1(a)所示。增加醇水比至4:1，HMSNs形貌有所改善，成球性较好，但仍有少量HMSNs未呈现完整球形，如Fig.1(b)所示；继续增加醇水比至9:1，HMSNs成球性最佳，几乎所有的粒子呈现规整的球形结构，平均粒径约600 nm，如Fig.1(c)所示；将醇水比增加至10:0时（忽略2 mol/L NaOH中带来的水），部分HMSNs出现缺陷，球形形貌不完整，如Fig.1(d)所示。分析原因主要是由TEOS的水解引起的。TEOS水解过程分3步，第1步是TEOS与水反应生成原硅酸和乙醇，如Fig.2中方程式(1)所示；第2步是第1步反应生成的原硅酸之间或者原硅酸与TEOS之间发生反应生成硅酸二聚体及低聚物，同时生成小分子水或乙醇，如Fig. 2中方程式(2)和(3)所示，此时，Si—O—Si键开始形成；第3步是由此前形成的低聚物进一步聚合形成长链的向三维空间扩展的骨架结构，即更为稳定的SiO_2粒子，如Fig.2中方程式(4)所示。在

TEOS水解过程适当提高醇的含量,有利于TEOS稳定水解,即减缓水解速率,水解过程更加稳定,使反应充分进行,在一定程度上减少团聚现象的发生,使得生成的SiO_2粒子呈现较为完整的球形[11]。当乙醇含量过多时,会抑制TEOS的水解能力。而当水含量过多时,在合成液体石蜡@SiO_2过程中,液体石蜡与水醇体系形成的乳液将很难达到油水平衡,导致在制备液体石蜡@ SiO_2微胶囊的过程中乳液的稳定和分散性较差。故本文中最佳醇水比为9:1。

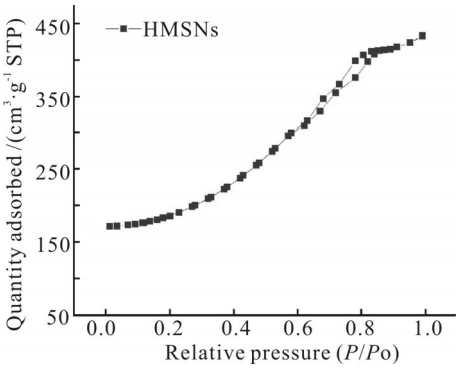


Fig. 3 N_2 adsorption desorption curves of HMSNs

采用比表面积及孔隙度分析仪对HMSNs的比表面积和孔径进行分析,Fig.3是HMSNs的N_2吸附-脱附等温线。可见HMSNs的N_2吸附-脱附等温线属于IV型等温线,由于毛细管凝聚作用使N_2分子在低于常压下冷凝填充了介孔孔道,故在高压区出现吸附回滞环,证明HMSNs具有介孔结构。根据N_2吸附-脱附等温曲线经BET,BJH法测得比表面积、孔体积和孔径等数据。最终计算得到比表面积为802.7263 m^2/g,孔体积为0.89 cm^3/g,平均孔径为4.19 nm。

2.2　DMTD@HMSNs微胶囊的化学结构

采用FT-IR对DMTD,HMSNs及DMTD@HMSNs微胶囊的化学结构进行分析,如Fig.4所示。对于DMTD,在3064 cm^{-1}和2865 cm^{-1}处的峰是硫代酰胺基团N—H键的伸缩振动峰;2480 cm^{-1}处的峰是巯基S—H键的伸缩振动峰;1415 cm^{-1}处的峰是C—S—C的对称振动峰;640 cm^{-1}处的峰是N=C不对称振动峰。对于HMSNs,803 cm^{-1}处的峰归属于Si—O—Si的对称伸缩振动峰,1090 cm^{-1}处的峰为Si—O—Si的不对称伸缩振动峰,464 cm^{-1}处的峰为Si—O—Si的弯曲振动峰。对于DMTD@HMSNs微胶囊,DMTD的3064 cm^{-1},2865 cm^{-1},2480 cm^{-1},1415 cm^{-1},640 cm^{-1}和HMSNs的803 cm^{-1},1090 cm^{-1},464 cm^{-1}处的特征峰在微胶囊的FT-IR曲线中均可发现。红外结果分析证实HMSNs成功负载了DMTD。

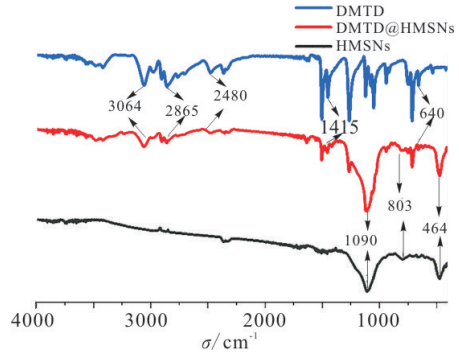


Fig. 4 FT-IR spectra of DMTD, HMSNs and DMTD@HMSNs

2.3　DMTD@HMSNs微胶囊中芯材的负载率

采用热重分析仪研究DMTD@HMSNs微胶囊中DMTD缓蚀剂的负载率。Fig.5展示了HMSNs和DMTD@HMSNs微胶囊的热重曲线。由于DMTD含S元素过多,会对热重设备产生一定影响,因此本文未对纯DMTD做热重分析。HMSNs具有良好的热稳定性,在600 ℃仅有7.72%的分解。DMTD@HMSNs微胶囊的分解温度开始于159 ℃,这主要是由DMTD分解导致的[12]。在约600 ℃时,DMTD分解完成,此时残留质量为未分解的HMSNs。由TG曲线计算出DMTD的负载率为25.38%。

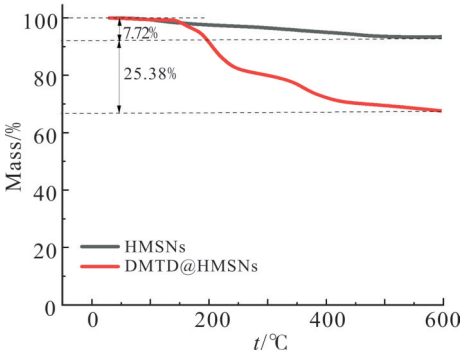


Fig. 5 TG curves of HMSNs and DMTD@HMSNs microcapsules

2.4　EP复合涂层的防腐性能

2.4.1　*涂层附着力*:微胶囊的含量对复合涂层附着力有一定的影响。对不同含量微胶囊的复合涂层进行附着力划格试验,结果见Fig.6。按照国标GB/T9286,纯EP涂层在切口交叉处与沿切口边缘处有

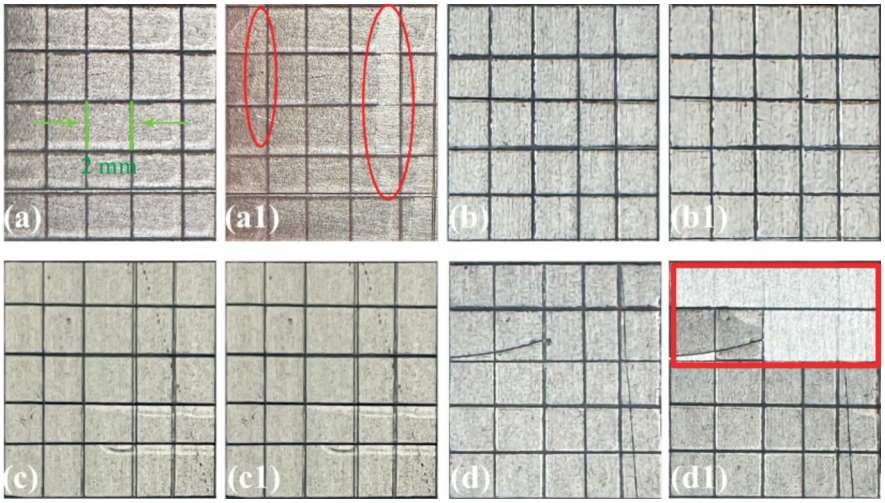


Fig. 6 Digital photo of EP coatings with 0, 1%, 5% and 10% microcapsules (a~d) before and (a1~d1) after the 50 times adhesion test

涂层脱落，受影响面积大于5%小于15%，如Fig.6(a1)所示，属于2级附着力标准。1% DMTD@HMSNs/EP涂层样品切割边缘处有少许碎屑出现，在切口交叉处有少许涂层脱落，如Fig.6(b1)所示，属于1级附着力标准。5% DMTD@HMSNs/EP涂层样品切割边缘处几乎没有碎屑出现，网格内无脱落，如Fig.6(c1)所示，属于0级附着力标准。证明添加一定量的微胶囊DMTD@HMSNs会使涂层更致密，从而提高涂层的附着力。10% DMTD@HMSNs/EP涂层样品沿切割边缘处有大量脱落，受影响的交叉切割面积大于35%，但不大于65%，如Fig.6(d1)所示，属于4级附着力标准，这主要是由于微胶囊含量过高导致在基体中团聚造成的（详见Fig.8的讨论）。

2.4.2 未划痕涂层的防腐性能：采用电化学阻抗实验研究含EP复合涂层的防腐性能，通过对EIS测试结果使用Zview软件进行拟合，得到相应的拟合电路和参数，其中低频阻抗模量（$|Z|_{0.01Hz}$）是评价涂层防腐性能的一个重要的半定量参数。

Fig.7为不同DMTD@HMSNs微胶囊含量的EP复合涂层在3.5% NaCl溶液中浸泡30 d的Nyquist图与Bode图。从Fig.7(a, b)中可以观察到，纯EP涂层容抗弧半径随在盐水中浸泡天数的增加而逐渐减小，同时可观察到，浸泡第5天时低频阻抗模量与第1天相比下降了1个数量级，第10天时下降了2个数量级，下降幅度较大，第20天和第30天时低频区阻抗值不再发生显著下降，浸泡30 d后$|Z|_{0.01Hz}$为$5.72\times10^5\ \Omega\cdot cm^2$。Fig.7(c, d)为含1% DMTD@HMSNs微胶囊的EP复合涂层的Nyquist图与Bode图，从图中可以观察到，容抗弧半径仍随浸泡时间的增加而减小，浸泡第5天时低频阻抗模量值与第1天相比迅速下降，降幅为1个数量级，浸泡第10天到第30天低频阻抗模量降幅较小，Nyqusit图的容抗弧半径也呈现出较慢的减小趋势，浸泡30d后$|Z|_{0.01Hz}$为$1.28\times10^7\ \Omega\cdot cm^2$，较纯EP涂层浸泡30 d后的$|Z|_{0.01Hz}=5.72\times10^5\ \Omega\cdot cm^2$高出了2个数量级，说明添加1%的DMTD@HMSNs微胶囊提升了EP涂层的防腐性能。5% DMTD@HMSNs微胶囊含量的EP涂层，如Fig.7(e, f)所示，容抗弧半径也呈现出随浸泡天数增加而逐渐减小的趋势，浸泡第5天时低频阻抗模量虽也有所下降，但下降幅度较小，第10天时低频阻抗模量值下降约1个数量级，在第20天和第30天时，低频阻抗模量下降幅度也较小，浸泡30 d后$|Z|_{0.01Hz}$为$2.07\times10^7\ \Omega\cdot cm^2$，较浸泡30 d后纯EP涂层的$|Z|_{0.01Hz}=5.72\times10^5\ \Omega\cdot cm^2$高出近2个数量级，较添加1%的DMTD@HMSNs微胶囊的EP涂层高约1倍，这说明5% DMTD@HMSNs微胶囊能更好地提升EP涂层的防腐性能。当DMTD@HMSNs微胶囊质量分数增加到10%时，如Fig.7(g, h)所示，在浸泡第10天后，容抗弧半径显著减小，低频阻抗模量从第5天的$8.85\times10^7\ \Omega\cdot cm^2$急剧下降到第10天的$7.34\times10^5\ \Omega\cdot cm^2$，第30天时低频阻抗模量下降到$5.72\times10^5\ \Omega\cdot cm^2$，在浸泡30 d后其$|Z|_{0.01Hz}$仅有$2.47\times10^5\ \Omega\cdot cm^2$，比纯EP涂层的$|Z|_{0.01Hz}=5.72\times10^5\ \Omega\cdot cm^2$还

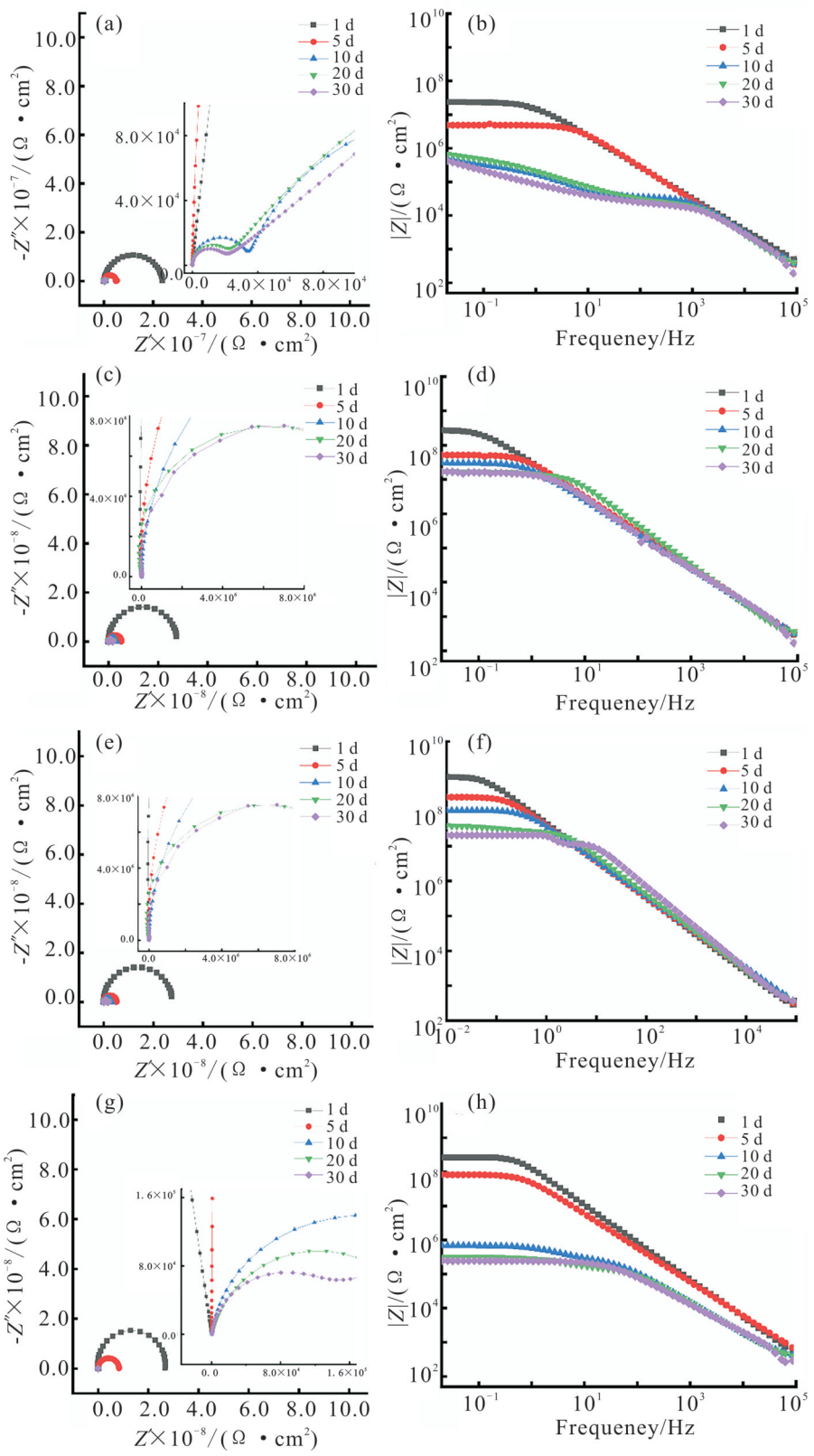


Fig. 7 Nyquist and Bode plots of EP coatings with different mass fractions of DMTD@HMSNs microcapsules: (a, b) 0; (c, d) 1%; (e, f) 5%; (g, h) 10%

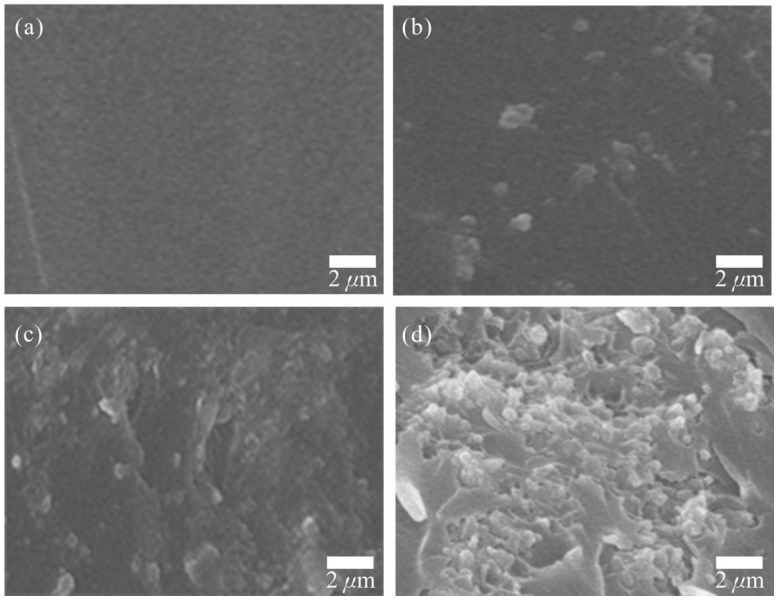


Fig. 8 SEM cross-section morphology of EP coatings with different mass fractions of microcapsules: (a~d) 0, 1%, 5% and 10%, repectively

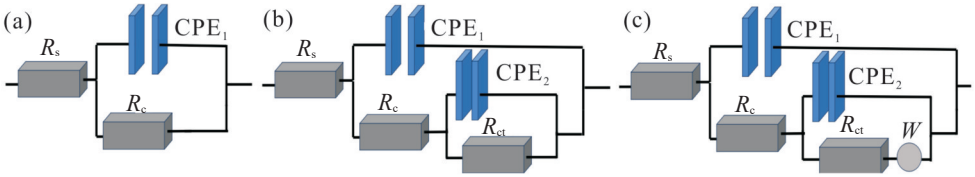


Fig. 9 Equivalent circuit models of fitting impedance data for EP composite coating: (a) R(QR) fitting circuit; (b) R(Q(R(QR))) fitting circuit; (c) R(Q(R(QR(RW)))) fitting circuit

要低，这是因为在涂层中微胶囊含量过多时，可能导致微胶囊不能均匀分散，造成局部聚集，使涂层结构恶化，形成导电通路，降低了EP涂层的防腐性能。如Fig.8所示，Fig.8(a~d)分别为微胶囊添加量为0，1%，5%和10%的环氧复合涂层断面的SEM形貌。通过对比能明显看出，当胶囊质量分数为1%和5%时，微胶囊在基体中有较好的分散性，当微胶囊质量分数为10%时，微胶囊在涂层中出现了明显的团聚。综上所述，5% DMTD@HMSNs微胶囊含量的EP涂层的防腐性能最佳。

通过对测定的EIS建立相应的物理模型，对电化学数据进行拟合得到等效电路模型，如Fig.9所示。在等效电路模型中，R_s代表电解质溶液电阻，R_c代表涂层电阻，R_c值与涂层中形成的导电通路有关，表示涂层整体的阻隔性能，CPE_1代表电解质溶液与涂层两相的双电层电容，CPE_2代表基材与涂层两相的双电层电容，R_{ct}代表电荷转移电阻，R_{ct}值大小可以衡量电荷穿透金属表面的难易程度，其值越大，表明发生腐蚀反应的条件越苛刻，腐蚀反应的速率越小，W代表Warburg阻抗，它表示电解质溶液通过涂层扩散到钢材基体，涂层与钢材基体界面分离，同时出现了钢板的严重腐蚀[13]。断点频率（F_b）值是Bode图相位角－45°所对应的频率，体现了涂层内部的微观分层区域，电解质溶液扩散到涂层与基体界面处发生腐蚀反应，导致腐蚀表面积增加[14]。在拟合纯EP涂层时，第1天到第5天处于浸泡初期，拟合电路中仅有1个CPE电容，表明腐蚀介质未穿透涂层到达钢材基体，如Fig.9(a)所示，从第5天到第10天处于浸泡中期，拟合电路中有2个CPE电容，表明腐蚀介质穿透涂层到达钢材基体，如Fig.9(b)所示，从第10天到第30天处于浸泡后期，拟合电路中有2个CPE电容并出现Warburg阻抗，说明腐蚀介质穿透涂层到达钢材基体，钢板被严重腐蚀，证明此时涂层失去防护效果，如Fig.9(c)所示。与3组样品拟合结果相比，EP

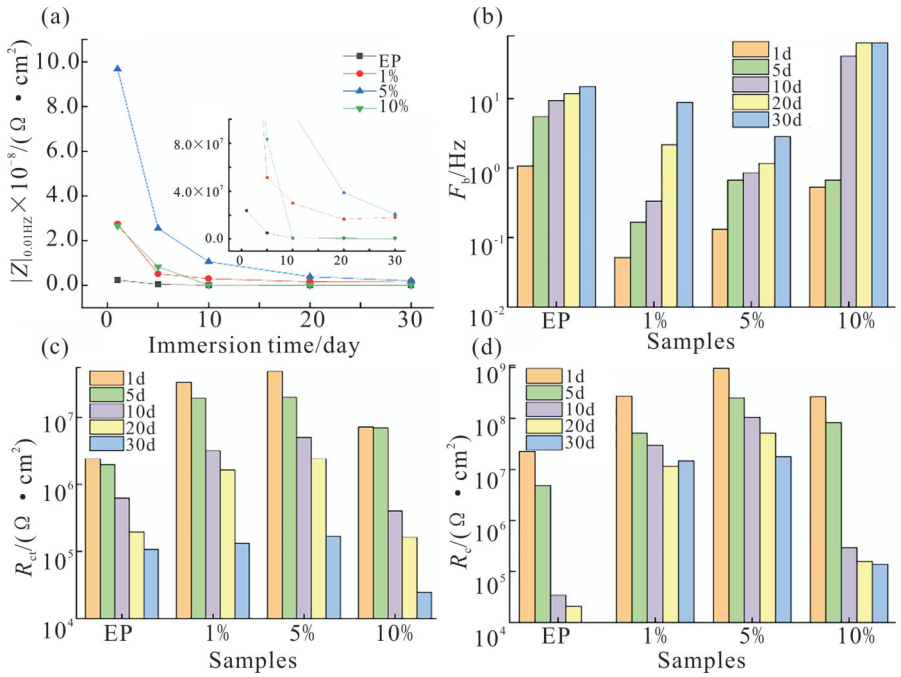


Fig. 10 EIS fitting data of EP composite coatings varying with soaking time: (a) low-frequency impedance modulus; (b) breakpoint frequency; (c) coating resistance; (d) charge transfer resistance

涂层在第5天已经变为Fig. 9(b)所示电路，证明此时EP涂层已出现腐蚀介质穿透现象，添加了微胶囊的复合涂层在第10天才变为Fig.9(b)所示电路，说明添加了微胶囊的复合涂层有更好的防护效果。通过第30天的拟合结果分析发现，质量分数1%和5%微胶囊的EP涂层仍可以用Fig.9(b)电路拟合并未出现Warburg阻抗，而质量分数10%微胶囊的EP涂层使用Fig.9(c)电路拟合并出现了Warburg阻抗，此时该样品已经被腐蚀介质穿透，涂层与钢板界面出现腐蚀产物，涂层失去防护作用。

Fig.10为添加了不同含量DMTD@HMSNs微胶囊的EP复合涂层的$|Z|_{0.01Hz}$，F_b，R_c和R_{ct}随浸泡时间的变化规律。如Fig.10(a)所示，浸泡30 d后，5% DMTD@HMSNs微胶囊的EP复合涂层具有最高的$|Z|_{0.01Hz}$，为$2.07\times10^7\ \Omega\cdot cm^2$。如Fig.9(b)所示，对于$F_b$值，所有涂层的$F_b$值均随着浸泡时间的延长而逐渐变大，5% DMTD@HMSNs微胶囊的EP复合涂层在30 d的过程中一直保持着比较低的F_b值，特别是在浸泡20天后F_b值仍远低于其他3个样品，表明添加了5% DMTD@HMSNs的EP涂层对涂层与基板界面的腐蚀过程有着最高的抑制效率。如Fig.10(c)所示，全部涂层的R_c值均随着浸泡天数的增加而逐渐下降，表明涂层的防护是一个持续下降的过程，对于添加了DMTD@HMSNs微胶囊的复合涂层，其浸泡初期的R_c值均高于纯EP涂层，这证明DMTD@HMSNs微胶囊的加入增强了涂层的阻隔性能，有效地阻止了电解质溶液渗透进入涂层和基体。此外，添加5%DMTD@HMSNs微胶囊的EP复合涂层在浸泡第30天的R_c值明显高于其它样品，表明5%微胶囊含量的EP复合涂层能最有效地减缓腐蚀介质的渗透，复合涂层具有最佳的防腐性能。如Fig.10(d)所示，所有涂层的R_{ct}值也随着浸泡时间的增加而下降，但5% DMTD@HMSNs微胶囊添加量的EP复合涂层在浸泡第30天时具有最高的R_{ct}值，说明腐蚀反应发生最为困难。以上结果进一步表明，5% DMTD@HMSNs微胶囊含量的EP复合涂层防腐性能最好。

2.4.3 *划痕涂层的防腐性能*：为了进一步探究含DMTD@HMSNs微胶囊的EP复合涂层的防腐性能，对涂层实施了长约2.5 cm、宽约30 μm的十字划痕，

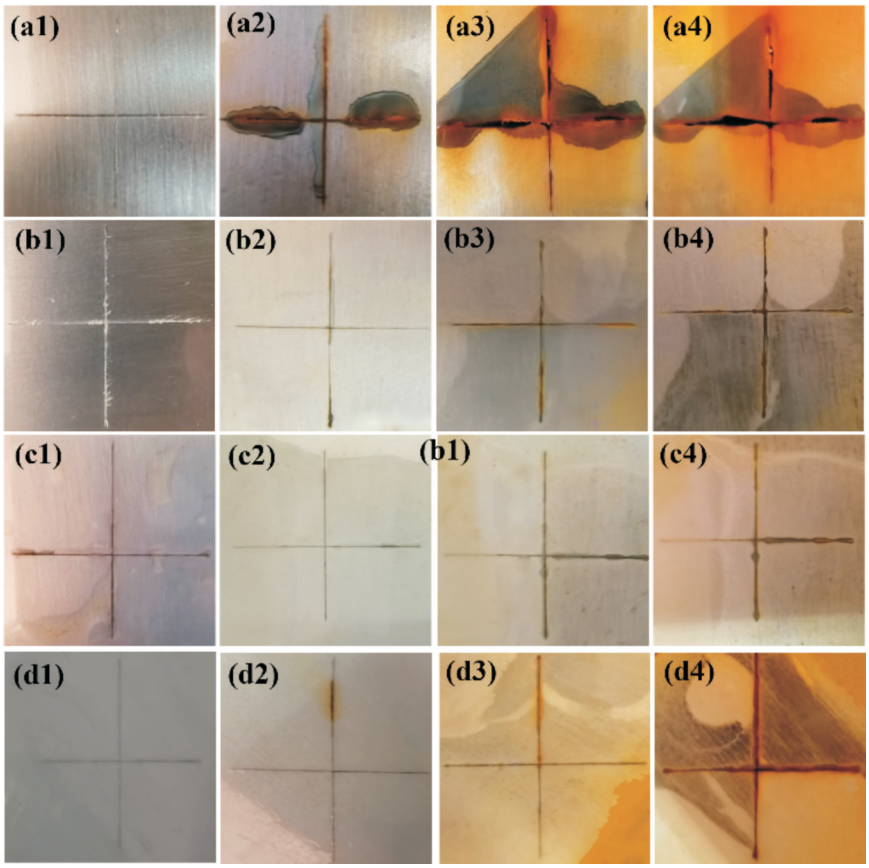


Fig. 11 Digital photo of scratch coatings with different mass fractions of DMTD@HMSNs microcapsules((a) 0, (b) 1%, (c) 5% and (d) 10%) in 3.5% NaCl solution with different immersion time: (1~4) on the 1st, 10th, 20th and 30th day of immersion, respectively

对划痕涂层进行盐水浸泡实验和电化学阻抗实验。

Fig.11 为划痕涂层盐水浸泡实验过程中的宏观腐蚀形貌。如Fig.11(a)所示，纯EP涂层的样品在浸泡第10天出现了严重腐蚀；浸泡第20天时，出现了涂层破损，钢板表面暴露，腐蚀溶液接触钢板使基体腐蚀愈发严重；浸泡第30天时，划痕处完全腐蚀，出现涂层与钢板基体大面积的分离。Fig.11(b)所示为添加1%DMTD@HMSNs微胶囊的EP划痕涂层的腐蚀形貌，浸泡第10天时开始出现轻微腐蚀，第20天和第30天腐蚀现象逐渐加重，但较纯EP涂层有一定的改进。如Fig.11 (c)所示，含5%DMTD@HMSNs微胶囊的EP划痕涂层在浸泡第20天时才开始出现轻微腐蚀，浸泡第30天时，腐蚀现象仍较轻，较纯EP涂层在防腐方面有了极大的改进。如Fig.11(d)所示，添加10%DMTD@HMSNs微胶囊的EP划痕涂层在浸泡第10天时出现轻微腐蚀，随着浸泡时间增加腐蚀现象逐渐加剧，浸泡第30天时划痕处出现了较明显的腐蚀现象，但较纯EP涂层腐蚀现象减轻。以上现象表明，添加DMTD@HMSNs微胶囊的3组涂层样品在盐水浸泡过程中防腐性能均优于纯EP涂层，这是因为DMTD@HMSNs微胶囊中的缓蚀剂DMTD起到了抑制腐蚀反应、减缓腐蚀发生的作用，提高了涂层的防腐性能。微胶囊添加量较低时（1%），微胶囊内DMTD缓蚀剂量较少，防腐效果不显著；微胶囊添加量过高时（10%），大量的微胶囊在涂层中的分散性变差，同时也会对涂层的力学性能产生一定的影响，进而影响其防腐性能。综上所述，添加5%DMTD@HMSNs微胶囊的EP涂层对钢板基体的防腐性能最好。

划痕涂层在3.5%NaCl溶液中浸泡不同时间的电化学阻抗谱（EIS）拟合结果如Fig.12所示。通过Fig.12(a)可观察到，纯EP涂层的Nyqusit图的容抗弧半径随浸泡时间的增加而下降，Fig.12(b)低频阻抗模量也随浸泡天数的增加逐渐下降，浸泡7 d后$|Z|_{0.01Hz}$

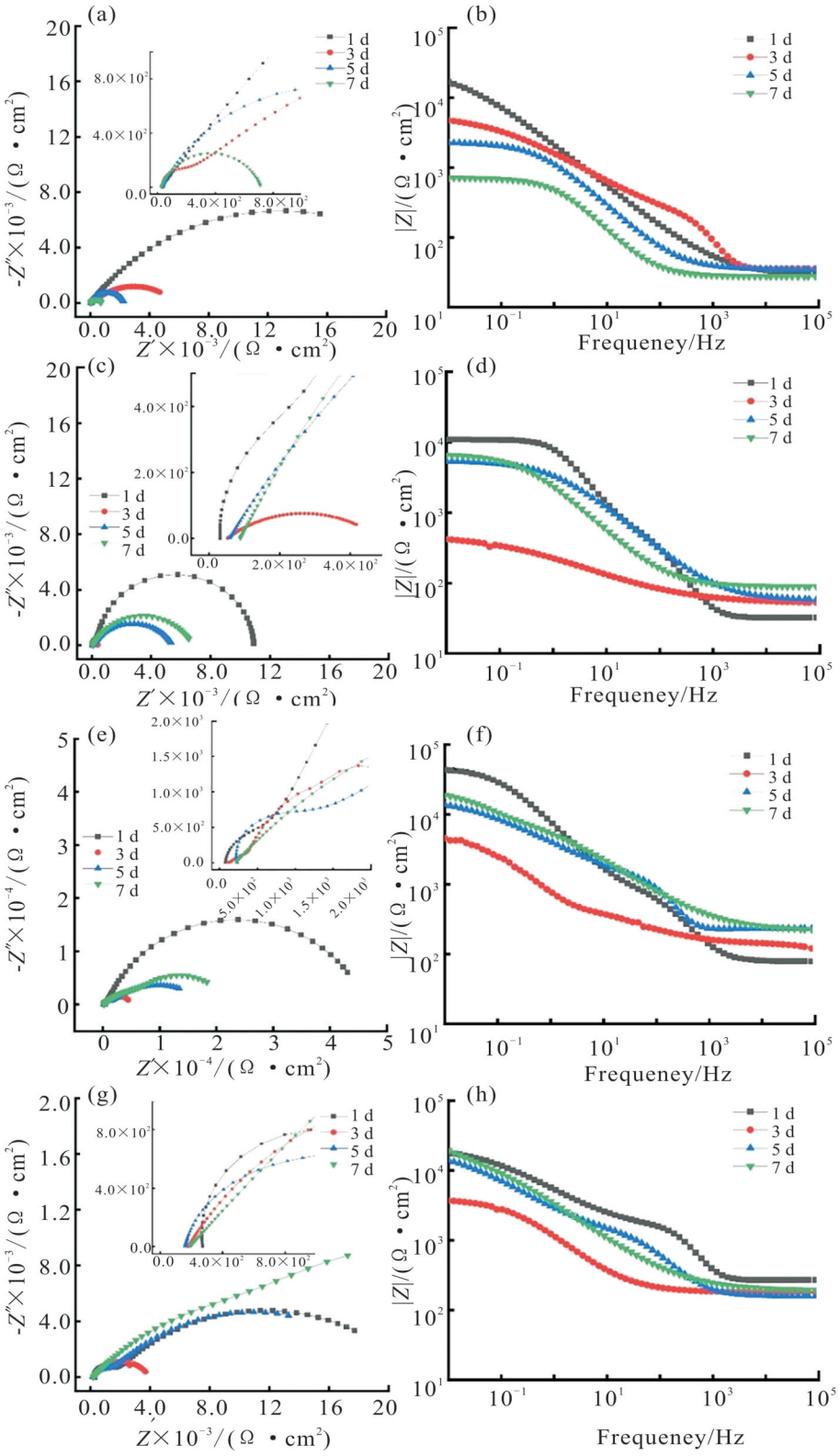


Fig. 12 Nyquist and Bode plots of EP scratch coatings with different mass fractions of DMTD@HMSNs microencapsulation: (a, b) pure EP coating; (c, d) 1%; (e, f) 5%; (g, h) 10%

较低，为7.14×10² Ω·cm²，表明EP划痕涂层不具备自修复能力。添加1%DMTD@HMSNs微胶囊的EP涂层，如Fig.12(c, d)所示，浸泡到第3天时，低频阻抗模量相较于第1天时下降，容抗弧半径减小，此时腐蚀反应正在发生，但第5天时低频阻抗模量相较于第3天时大幅度上升，容抗弧半径也增大，这是因为在浸泡第5天时DMTD@HMSNs微胶囊中的DMTD开始释放，涂层发生自修复，浸泡第7天后$|Z|_{0.01Hz}$为6.54×10³ Ω·cm²，容抗弧半径与低频阻抗模量均增加缓慢，这表明1%微胶囊含量的EP复合涂层有一定的自修复性能。如Fig.12(e, f)所示，当DMTD@HMSNs微胶囊质量分数增加到5%时，浸泡到第3天时低频阻抗模量相较于第1天明显下降，容抗弧半径减小，第5天时低频阻抗模量相较于第3天开始大幅度上升，容抗弧半径开始增大，自修复反应开始发生，浸泡到第7天时低频阻抗模量相较于第5天持续上升，浸泡7 d后$|Z|_{0.01Hz}$为1.87×10⁴ Ω·cm²，这表明5%微胶囊含量的EP复合涂层有良好的自修复及防腐性能。如Fig.12(g, h)所示，对于10%微胶囊含量的EP复合涂层，容抗弧半径与低频阻抗模量变化趋势与5%微胶囊的EP复合涂层相似，浸泡7 d后$|Z|_{0.01Hz}$为1.93×10⁴ Ω·cm²，这表明10% DMTD@HMSNs微胶囊含量的EP涂层有一定的自修复性能，其防腐性能与5%微胶囊的EP复合涂层相比变化不大。

Fig.13给出了不同微胶囊含量的EP复合涂层低频阻抗模量的变化趋势。所有涂层第3天低频阻抗模量相较于第1天均有所下降，除纯EP涂层外，其余涂层第5天和第7天的低频阻抗模量相较于第3天均有所上升，其中5%与10%微胶囊添加量的EP复合涂层的上升幅度相较于1%微胶囊含量的EP复合涂层更大。而5%与10%微胶囊含量的EP复合涂层的低频阻抗模量处于同一个数量级，综合考虑复合涂层中填料添加量越大会导致涂层力学性能变差（如Fig.6的附着力性能），故EP复合涂层中DMTD@HMSNs微胶囊最佳含量为5%，此时复合涂层具有较好的自修复及防腐性能。

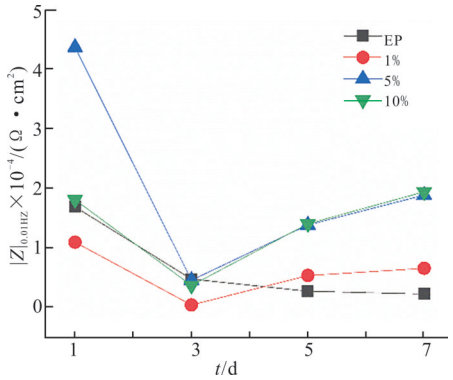


Fig. 13 Variation of the low-frequency impedance modulus of EP scratch coatings with different mass fractions of DMTD@HMSNs microcapsules vs. immersion time

2.5 EP复合涂层自修复机理

含DMTD@HMSNs微胶囊的EP复合涂层自修复及防腐蚀机理如Fig.14所示。防腐机理可分为两部分：(1) DMTD@HMSNs微胶囊填充了EP涂层制备过程中由于溶剂挥发而形成的空隙，使EP涂层更加致密，涂层中的缺陷和孔隙减少，能抑制腐蚀介质的扩散[15]；(2) 一旦EP涂层被破坏，腐蚀介质穿透涂层与金属基体接触导致金属腐蚀，EP涂层中的DMTD@HMSNs微胶囊将发挥作用，DMTD缓蚀剂从HMSNs中释放出来，DMTD结构中含有氮和硫杂

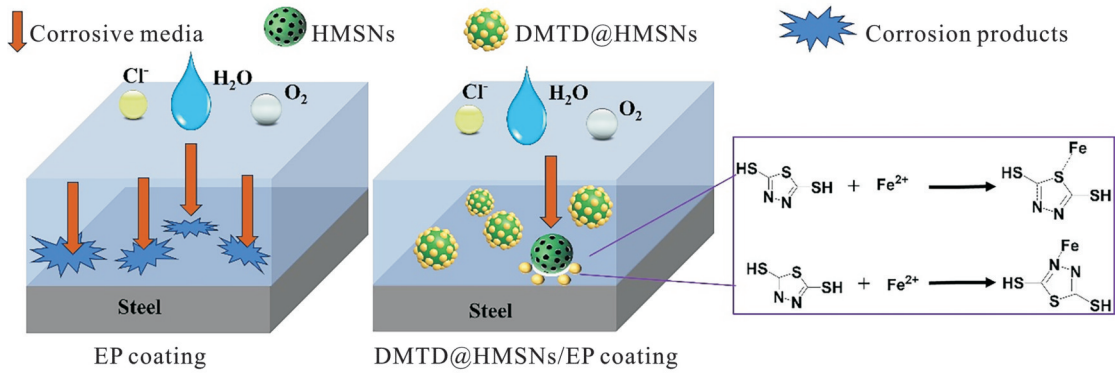


Fig. 14 Diagram of the anti-corrosion mechanism of EP coating with DMTD@HMSNs microcapsules

环，可以与金属基体中的Fe^{2+}离子进行螯合，DMTD中的S，N杂原子具有较大亲电指数，易与金属空轨道作用形成配位键，通过Fe^{2+}离子的3d电子重叠到S和N原子的3d空轨道上形成配位键，并在钢板表面紧密吸附形成保护膜，通常被认为是物理吸附和化学吸附的共同作用，从而减缓金属表面腐蚀反应的发生[16~18]。

3　结论

本文通过两步法制备了负载缓蚀剂的DMTD@HMSNs微胶囊。微胶囊展现了良好的球形形貌，平均粒径约600 nm，芯材DMTD的负载率为25.38%。制备了含DMTD@HMSNs微胶囊环氧树脂复合自修复涂层，该涂层展现了优异的防腐性能。微胶囊质量分数为5%时，无论是划痕涂层还是未划涂层，在3.5% NaCl溶液浸泡7 d和30 d后低频阻抗模量比纯环氧涂层高接近2个数量级，表现出了最佳的防腐性能。微胶囊中缓蚀剂DMTD与Fe^{2+}形成络合物保护膜是防腐性能提高的主要原因。本文制备的HMSNs纳米容器实现了对DMTD缓蚀剂的高效负载，这也是提高环氧涂层防腐性能的关键；微胶囊型复合涂层的研发为解决金属的腐蚀问题提供了可能，但对其长效防腐性能及复杂腐蚀工况下的腐蚀防护性能的研究仍需要广大腐蚀界科研工作者投入更多的努力。此外，HMSNs纳米容器因其高的比表面积和孔体积也可用于负载其它活性物质应用于催化、吸附等领域。

参考文献：

[1] Nóvoa X R, Pérez C. The use of smart coatings for metal corrosion control[J]. Current Opinion in Electrochemistry, 2023, 40: 101324.

[2] Ulaeto S B, Rajan R, Pancrecious J K, *et al*. Developments in smart anticorrosive coatings with multifunctional characteristics [J]. Progress in Organic Coatings, 2017, 111: 294-314.

[3] Lim A T O, Cui C, Jang H D, *et al*. Self-healing microcapsule-thickened oil barrier coatings[J]. Research, 2019, 2019: 3517816.

[4] Yao J L, Yang C P, Zhu C F, *et al*. Preparation process of epoxy resin microcapsules for self-healing coatings[J]. Progress in Organic Coatings, 2019, 132: 440-444.

[5] Nazeer A A, Madkour M. Potential use of smart coatings for corrosion protection of metals and alloys: a review[J]. Journal of Molecular Liquids, 2018, 253: 11-22.

[6] 冯莹莹. 聚苯胺杂化壁微胶囊的制备及自修复涂层防腐蚀性能研究[D]. 大庆: 东北石油大学, 2021.
Feng Y Y. Preparation of polyaniline hybrid shell microcapsules and anti-corrosion performance of self-healing coating[D]. Daqing: Northeast Petroleum University, 2021.

[7] Shchukina E, Shchukin D, Grigoriev D. Effect of inhibitor-loaded halloysites and mesoporous silica nanocontainers on corrosion protection of powder coatings[J]. Progress in Organic Coatings, 2017, 102: 60-65.

[8] 蔡佳文, 李跃, 吴春春, 等. 缓蚀剂负载中空SiO_2微球的制备及性能[J]. 硅酸盐学报, 2020, 48(4): 584-591.
Cai J W, Li Y, Wu C C, *et al*. Preparation and properties of corrosion inhibitor-loaded hollow silica microspheres[J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2020, 48(4): 584-591.

[9] Keyvani A, Yeganeh M, Rezaeyan H. Application of mesoporous silica nanocontainers as an intelligent host of molybdate corrosion inhibitor embedded in the epoxy coated steel[J]. Progress in Natural Science: Materials International, 2017, 27: 261-267.

[10] 刘岗辉. 基于中空介孔纳米二氧化硅的超疏水涂层的制备及性能研究[D]. 济南: 山东大学, 2024.
Liu G H. Study on preparation and properties of superhydrophobic coating based on hollow mesoporous silica nanoparticles[D]. Jinan: Shandong University, 2024.

[11] 刘冰, 王德平, 黄文昱, 等. 溶胶-凝胶法制备核壳SiO_2/Fe_3O_4复合纳米粒子的研究[J]. 无机材料学报, 2008, 23(1): 33-38.
Liu B, Wang D P, Huang W C. Preparation of core-shell SiO_2/Fe_3O_4 nanocomposite particles via sol-gel approach[J]. Journal of Inorganic Materials, 2008, 23(1): 33-38.

[12] Qin T T, Li J, Luo H Q, *et al*. Corrosion inhibition of copper by 2, 5-dimercapto-1,3,4-thiadiazole monolayer in acidic solution[J]. Corrosion Science, 2011, 53: 1072-1078.

[13] Guo Y C, Yu Z X, Chen L G, *et al*. Preparation and performance of a composite epoxy coating based on modified hydroxyapatite [J]. Surface & Coatings Technology, 2022, 443: 128614.

[14] Ramezanzadeh M, Ramezanzadeh B, Bahlakeh G, *et al*. Development of an active/barrier bi-functional anti-corrosion

system based on the epoxy nanocomposite loaded with highly-coordinated functionalized zirconium-based nanoporous metal-organic framework (Zr-MOF)[J]. Chemical Engineering Journal, 2021, 408: 127361.

[15] Fan W H, Wang H Y, Wang C J, *et al*. A sustainable dynamic redox reaction passive film for long-term anti-corrosion of carbon steel surface[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2020, 580: 146-159.

[16] Ren Y, Rahmani H, Meletis E I, *et al*. A first-principles study of thiadiazole and dimercapto-thiadiazole adsorption on copper and silver surfaces[J]. Materials Chemistry and Physics, 2021, 273: 125057.

[17] Wang P, Xie H J, Guo F Q, *et al*. Thiadiazole dimer-functionalized liquid metal nanoparticles for anti-corrosion and friction reduction[J]. ACS Applied Nano Materials, 2023, 6: 5799-5807.

[18] Chen W, Luo H Q, Li N B. Inhibition effects of 2,5-dimercapto-1,3,4-thiadiazole on the corrosion of mild steel in sulphuric acid solution[J]. Corrosion Science, 2011, 53: 3356-3365.

Anti-Corrosion Properties of DMTD@HMSNs Microcapsules Modified Self-Healing Epoxy Coatings

Rui Zhou[1], Anyu Luo[1], Nanqi Shi[2], Hongxin Luo[2], Haiyan Li[2], Zhike Li[1]

(*1. School of Mechanical Science and Engineering, Northeast Petroleum University, Daqing 163318, China;*
2. School of Chemistry and Chemical Engineering, Northeast Petroleum University, Daqing 163318, China)

ABSTRACT: Microcapsule-based self-healing coatings are currently a focal point in the field of corrosion-resistant coating due to their exceptional corrosion resistance and self-healing properties. In this study, 2,5-dimercapto-1,3,4-thiadiazole (DMTD), a corrosion inhibitor, was employed as core material, and hollow mesoporous silica nanoparticles (HMSNs) were used as shell material to prepare DMTD@HMSNs microcapsules through sol-gel and vacuum impregnation method. The influence of the alcohol-to-water ratio on the morphology of HMSNs was investigated. Additionally, the morphology, chemical structure and core content of the microcapsules were analyzed by SEM, FT-IR, and TG. The experimental results demonstrate that the best morphology of HMSNs microspheres is obtained when the alcohol-to-water ratio is 9:1. It is confirmed that HMSNs can effectively load DMTD, with a loading rate of 25.38%. The corrosion resistance of epoxy (EP) composite coating with varying contents of DMTD@HMSNs microcapsules was investigated through saltwater immersion test and electrochemical impedance spectroscopy (EIS) experiment. The EP coating containing 5% DMTD@HMSNs microcapsules exhibits outstanding corrosion resistance and self-healing properties, the self-healing and corrosion inhibition mechanism was revealed.

Keywords: microcapsules; self-healing; anti-corrosion coatings