

建筑装饰材料智能修复涂层制备方法探析

陈惠

(江西科技学院, 南昌 330098)

摘要: 随着社会经济的发展, 建筑装饰材料的使用不可或缺, 其长久性和稳定性受自然环境腐蚀的考验。施加涂层是有效的防腐手段, 解决自修复涂层稳定性和长久性的问题也是防腐科学研究和实际应用的前沿。综述了几种常见的自修复涂层的制备及防腐机制: 外援型自修复涂层, 在涂料中添加含成膜物质/缓蚀剂的微胶囊, 当涂层受到机械冲击后胶囊随之破裂并释放成膜物质/缓蚀剂, 形成保护膜或抑制电化学反应保护金属基底; 本征型自修复涂层, 其涂层基质对环境因素敏感, 在环境刺激下通过恢复涂层基质聚合物网络中内在化学键和/或物理构象而修复涂层, 其主要包括动态键型和形状记忆型自修复涂层; 多重自修复涂层, 通过将含有成膜剂/缓蚀剂的微胶囊掺进可恢复涂层基质聚合物中, 使其兼顾外援型和本征型自修复涂层的性能。总的来说, 自修复涂层的防腐机制主要是通过添加缓蚀剂/成膜物质或使涂层恢复活性来抑制涂层下的金属电化学腐蚀, 目前建筑装饰用的自修复防腐涂层已逐步应用到建筑防腐工程中, 但仍需要在多个方面进行更加深入的研究, 多重自修复涂层是未来自修复涂层研究和应用发展的方向, 其长效稳定性及制备工艺是主要的科学问题。

关键词: 自修复; 防腐涂层; 外援型自修复; 本征型自修复; 多重自修复; 建筑装饰材料

中图分类号: TG174.4 **文献标志码:** A **文章编号:** 1001-3660(2024)06-0045-10

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2024.06.004

Preparation Method of Intelligent Repair Coating for Building Decoration Materials

CHEN Hui

(Jiangxi University of Technology, Nanchang 330098, China)

ABSTRACT: With the development of industry, building decoration materials are widely used in marine, chemical, construction, energy, transportation and other fields. The durability and stability of building decoration materials in terms of service behavior are limited by environmental corrosion, and the application of coating is an effective anti-corrosion method. In the process of long-term service of building decoration materials, the environmental corrosion gradually damages the coating on surface. These will cause huge economic losses, and prevent the normal operation of the equipment. The self-repair coating can solve the problem, which has become the research direction of protection science. The self-repair coating has great engineering application value, and is also the frontier of anti-corrosion scientific research.

The self-repair coating of building decoration materials can be divided into external aid type, intrinsic type and multi-heavy type according to the repair mechanism. For external self-repair coating, microcapsules in the coating contain film forming substances/corrosion inhibitors. When the coating is broken by mechanical impact, the capsules in the coating break and release the film forming substance/inhibitor, forming a protective film to repair the coating or releasing the inhibitor to protect the metal substrate. The long-term service performance and stability of external self-repair coatings are limited by the dose of film

收稿日期: 2024-01-11; 修订日期: 2024-01-31

Received: 2024-01-11; Revised: 2024-01-31

引文格式: 陈惠. 建筑装饰材料智能修复涂层制备方法探析[J]. 表面技术, 2024, 53(6): 45-54.

CHEN Hui. Preparation Method of Intelligent Repair Coating for Building Decoration Materials[J]. Surface Technology, 2024, 53(6): 45-54.

forming substance and corrosion inhibitor. Intrinsic self-repair coatings can be repaired by restoring the intrinsic chemical bonds and/or physical conformation when the coating is stimulated by light and heat. The intrinsic self-repair coating has strong self-repair ability, which can be divided into dynamic bond type and shape memory type. The sensitivity of intrinsic self-repair coating to external environment is the main scientific problem. Multiple self-repair coatings provide both external and intrinsic self-repair coating properties, which is conducive to providing long-term and stable protection for architectural decorative materials. Multiple self-repair coating is the future research direction of self-repair coatings.

At present, self-repair anti-corrosion coatings need more in-depth research in many aspects, such as the compatibility between the coating and microcapsules, film forming substances, corrosion inhibitors. Good compatibility can improve the integrity and functionality of the self-repair coating. At the same time, the anti-corrosion effect and long-term performance of the film forming substance and corrosion inhibitor in the microcapsule need to be studied. The mechanical strength, adhesion and surface properties of self-repair coatings are usually ignored, which affects the corrosion resistance of self-repair anti-corrosion coatings. The preparation process of self-repair coating needs to be improved and simplified, and this study is conducive to its popularization in architectural decoration materials. In the field of self-repair anti-corrosion coatings for architectural decoration, multi-self-repair coating is the future research and development direction, and its long-term stability and preparation process are the main scientific problems.

KEY WORDS: self-repair; anti-corrosion coating; external self-repair; intrinsic self-repair; multiple self-repair; building decoration material

随着社会的发展,大量的建筑装饰材料被研制出来,以满足工业生产的需求,建筑装饰材料被广泛应用于海洋、化工、建筑、能源、交通等各个领域中,长期处于自然环境中,建筑装饰材料的环境腐蚀问题不可避免,腐蚀严重危害社会生产和人身安全,最近的调查显示,我国 2014 年因腐蚀造成的经济损失超过 2.1 万亿元,约占国内生产总值的 3.4%。在所有的腐蚀防护领域中,施加涂层是使用最广泛的,涂层的防腐原理是在建筑装饰材料表面施加一层致密覆盖层,隔绝环境中与金属发生电化学反应的介质(水、氧和离子等),以此阻碍电化学腐蚀达到保护金属材料的目的。针对建筑材料需要长期经受自然环境考验的特殊性,对涂层的完整性和稳定性提出了更高的要求^[1-3]。然而,建筑材料在运输和服役过程中,涂层因外力、老化等因素导致破损和开裂,需要及时修复以保证涂层对金属基底的防护作用。人为修补或更换受损涂层,其工艺复杂、成本高且耗时长,阻碍设备正常服役。因此,有效提高防护性能的智能自修复涂层应运而生,其具有极大的工程应用价值,成为

目前国内外防护学科的研究方向^[4]。

自修复涂层,通常被称为智能修复涂层,是当涂层受损后可自动恢复防腐功能的新型涂层材料^[5]。目前,涂层自修复的机制主要有 2 类,一类是涂层受到某种刺激后其内部的缓蚀剂/成膜物质释放出来保护涂层底部材料,另一类是当涂层受到刺激后重新生成物理键或化学键以保护底层材料。根据涂层自修复的机制,自修复涂层可分为外援型自修复涂层、本征型自修复涂层及兼顾 2 种机制的多重自修复涂层。本文基于自修复机制对 3 类自修复涂层的制备方法及修复过程展开陈述。

1 智能修复涂层的分类

自修复防腐涂层在遭受损伤后,可基于自身功能性恢复其原有的防腐作用,是一种新兴的智能防腐材料。根据智能修复涂层的修复机制对其进行分类,具体可分为 3 大类,见图 1。近年来,材料科学被应用到涂层领域,与此同时自修复涂层理论及制备得到了

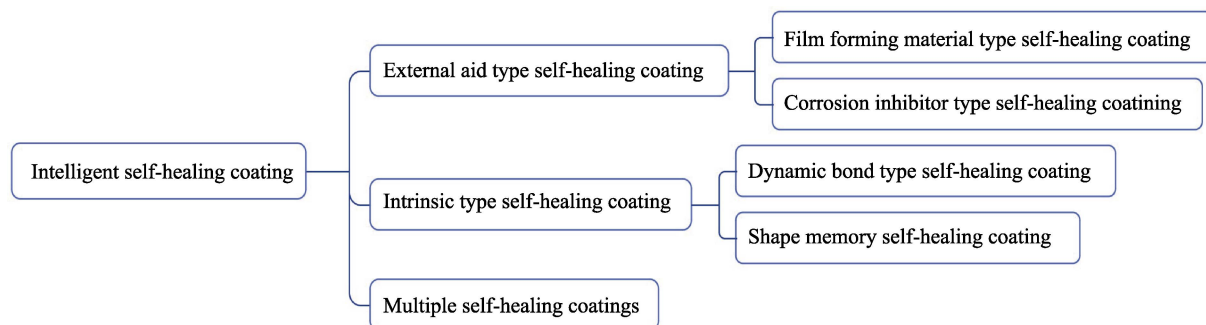


图 1 智能修复涂层的分类

Fig.1 Classification of intelligent repair coatings

快速发展。涂层自修复的原理是当涂层受到破坏或刺激时自行修复防腐功能, 新材料的发展提升了涂层的智能化和多样化。自修复涂层可应用于海洋工程、石油化工等多个领域, 其长效稳定性有利于金属材料的防腐, 强化装备的服役安全性。

2 外援型自修复涂层

外援型自修复涂层又称为自主型自修复涂层, 根据其修复机制可分为 2 类: 成膜物质型和缓蚀剂型的自修复涂层, 两者的区别在于涂层中分别包含成膜物质和缓蚀剂。成膜物质和缓蚀剂型涂层的自修复机制分别是: 涂层受到机械冲击时储存于涂层中的胶囊发生破裂并释放成膜物质或缓蚀剂, 成膜物质促使形成保护膜以恢复涂层的功能性和完整性; 缓蚀剂通过吸附或与金属离子形成络合物以抑制金属基底的腐蚀行为。

2.1 成膜物质型自修复涂层

成膜物质型自修复涂层的修复过程为: 涂层中可聚合的修复材料与涂层或环境中的物质相互作用聚合成膜, 进一步阻碍腐蚀介质与金属接触以达到防腐效果。成膜剂无法长时间保持物理化学性质, 需要密封贮存在微胶囊内部以维持其稳定性。成膜剂在微胶囊破裂后也随之被释放出来, 然后在涂层缺陷处发生反应, 形成保护膜以保证涂层的完整性, 完成涂层自修复的过程。

针对微胶囊中的成膜剂, 因单组分可聚合的密封剂液体异氰酸酯^[6-9]和硅烷^[10-11]具有与水反应且廉价、防腐的特性而被广泛研究。Attaci 等^[12]开发了可用于微胶囊中的异佛尔酮二异氰酸酯 (IPDI) (图 2)、六亚甲基二异氰酸酯 (HDI)^[6]以及毒性较小的六亚甲基二异氰酸酯三聚体 (HDI₃)^[7]的单组分修复剂。当涂层破损时, 界面处的微胶囊由于水的渗入而膨胀、破裂释放修复剂以填充破损处。六亚甲基二异氰酸酯的耐候性和黏附性高于异佛尔酮二异氰酸酯, 六亚甲基二异氰酸酯三聚体更加稳定。由于破损处的修复剂量有限, 该修复针对宽度小于 30 μm 的破损有效^[13]。在实际使用过程中, 水分难免会穿透涂层并与

修复剂反应, 以致涂层受损后没有足够的修复剂对缺陷进行修复。White 等^[14]根据双环戊二烯 (DCPD) 固化速度快、反应活性高、流动性好等特性, 采用原位聚合法制备了包覆 DCPD 的脲醛树脂微胶囊, 其储存 DCPD 的单体脲醛树脂微胶囊的直径为 220 μm , 并分散于涂层基质中, 与可使单体聚合的 Grubbs 催化剂隔离。当涂层受损后微胶囊中的 DCPD 流出, 其在催化作用下聚合填充于裂缝界面。在此基础上, 可将成膜物质和催化剂分别储存于脲醛树脂微胶囊和聚氨酯微胶囊中^[15-17], 微胶囊中的成膜物质和催化剂在涂层遭到破坏时相接触并聚合, 使涂层恢复防护能力。修复剂往往具有理想的化学组成, 并且可使涂层和金属基底有足够的结合强度, 达到重新黏合裂缝界面的功能。Yi 等^[18]使用皮克林乳液法分别制备了含环氧和四亚乙基五胺 (TEPA) 固化剂的微胶囊, 并将它们包埋在成分相同的涂层中, 环氧树脂在涂层受损时被释放出来, 并与胺类固化剂反应形成保护层覆盖到暴露的钢材上。

基于成膜物质的特性, 干性油经空气氧化成薄膜可充当自修复涂层中的成膜物质^[19-22]。Kumar 等^[19]将底漆与含桐油的脲醛树脂微胶囊直接混合, 发现后者使涂层具有更好的自修复性能。研究表明, 磷酸油酯可改善脲醛树脂微胶囊在环氧树脂中的分散性。干性油使涂层自修复能力提高的同时还可以润滑涂层表面 (图 3)^[22]。实验表明, 脲醛树脂微胶囊未分散时, 需要至少添加 15% (质量分数) 才能达到有效的自修复效果。添加磷酸油酯后, 仅需添加 5% (质量分数) 即可获得良好的自修复效果^[23]。

微胶囊在自修复涂层中的使用仍存在问题, 主要是包覆成膜物质和催化剂的 2 种微胶囊在整个涂层中分布不均匀。微胶囊的物理性质、尺寸与数量三者的相对关系直接影响涂层的自修复能力。为确保涂层强度, 微胶囊壁应具有足够的强度。同时胶囊应可变形破裂, 且具有一定的脆性^[24]。微胶囊壁和涂层基质之间的良好相容性和黏合性有助于减少通过胶囊-涂层界面渗水的可能性。同时胶囊材料需在腐蚀性环境中对水、氧和其他腐蚀性介质具有良好的稳定性。目前, 用于储存成膜物质的微胶囊尺寸常在几十至数百微米, 较大的尺寸导致胶囊在薄涂层的应用中存在挑

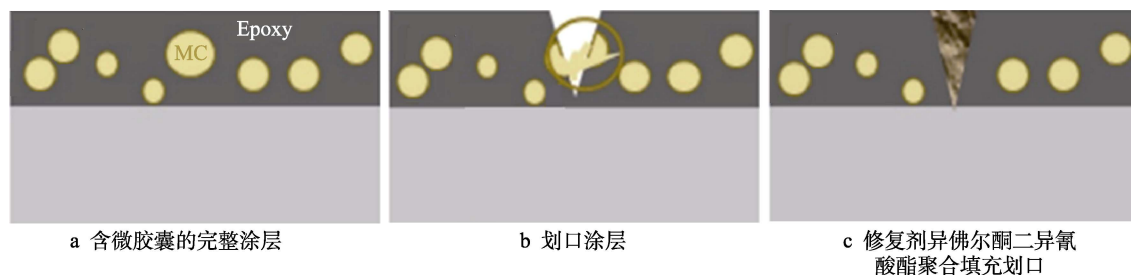
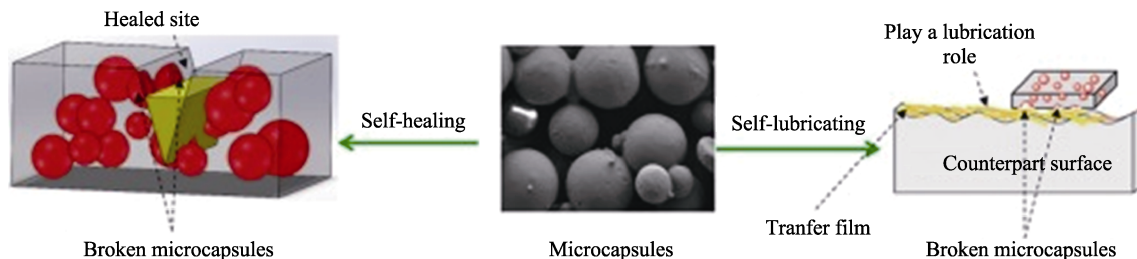


图 2 含异佛尔酮二异氰酸酯修复剂的微胶囊涂层自修复过程示意图^[12]

Fig.2 Diagram of self-repair process of microcapsule coating containing isophorone diisocyanate repair agent: a) complete coating with microcapsules; b) scratched coating; c) repair agent isophorone diisocyanate polymerized filling notch^[12]

图3 干性油自修复涂层机理示意图^[22]Fig.3 Diagram for mechanism of dry oil self-repair coating^[22]

战。近期出现了基于溶胶-凝胶技术制得几百纳米的含油胶囊，可将其应用于较薄涂层^[25-26]。

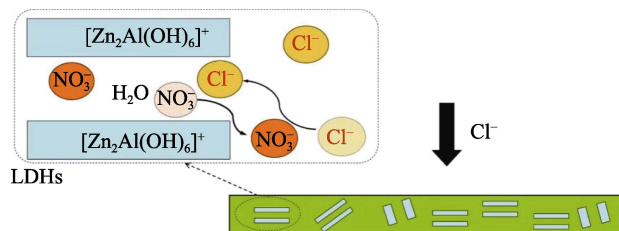
2.2 缓蚀剂型自修复涂层

缓蚀剂型自修复涂层是指在涂层中嵌入缓蚀剂，当涂层破损后贮存在微胶囊中的缓蚀剂随之析出，吸附在金属表面以抑制金属电化学反应，从而起到防腐的目的。

自修复涂层所用的无机缓蚀剂种类比较多，例如亚硝酸盐、钼酸盐、磷酸盐和稀土盐等^[27-28]。有机缓蚀剂的选择需要考虑金属基底，例如苯并三唑(BTA)对碳钢的效果良好，而巯基苯并噻唑(MBT)和8-羟基喹啉(8-HQ)对铝基底更具优势^[29-30]。当涂层发生破裂时，释放出的缓蚀剂可以及时地抑制涂层缺陷处的电化学反应。缓蚀剂吸附在金属表面并构建致密的钝化膜以达到抑制阳极溶解的目的。混合型缓蚀剂可以通过化学反应、物理吸附或络合作用共同抑制电化学反应。在关于自修复涂层的所有研究中，针对缓蚀剂填充的自修复涂层研究成果显著。除了采用微胶囊作为载体以外，缓蚀剂也可直接与涂料混合以达到自修复效果。例如将含铈的硝酸盐和磷酸盐掺入有机涂层中，以实现镀锌钢和铝合金表面涂层的自修复^[31-33]。将锂盐作为缓蚀剂加至有机涂层中以保护铝合金免受腐蚀^[34-35]，其原理是锂盐在涂层划口区域制造出碱性氛围并诱导三层氧化铝/氢氧化铝膜的生成，进而抑制电化学反应进行。相容性也是缓蚀剂和涂料最重要的考虑因素，对涂层自修复性能有着重要的影响。

相对涂层破裂释放缓蚀剂，微胶囊容器中的缓蚀剂也可以持续或受控的方式释放^[36]。Shchukin等^[24,37]研究出了包覆缓蚀剂微胶囊，其在不破碎的条件下仍能释放缓蚀剂。包覆缓蚀剂微胶囊具有尺寸小等优势，目前包覆缓蚀剂微胶囊可以细小到微纳米级别。该载体具有较薄的有机涂层或溶胶-凝胶层，因颗粒尺寸小且易分散可使其均匀分布在涂层基质中^[24]。结晶钼酸铈构成的中空纳米粒子可作为载体以包覆8-HQ^[38]、MBT^[39]和1-H-苯并三唑-4-磺酸(1-BSA)^[40]等有机缓蚀剂。纳米粒子溶解使缓蚀剂释放并在铝合金上形成不溶络合物，可抑制点蚀的发生，且在溶解过程所产生的 Ce^{3+} 与 MoO_4^{2-} 本身也有缓蚀作用。通过

微区扫描开尔文探针显微镜(SKPFM)可观察到钼酸盐可抑制AA2024上金属间化合物 Al_2CuMg 中铝和镁的阳极溶解过程，进而起到抑制腐蚀的作用。 Ce^{3+} 通过与 OH^- 反应生成氢氧化物并逐渐转化为 CeO_2 来抑制阴极反应。 Ce^{3+} 的释放是由于在NaCl溶液中 Ce^{3+} 与 Na^+ 发生阳离子交换，由非晶态钼酸铈转变为晶态 $(NaCe)_{0.5}MoO_4$ ，而触发了 Ce^{3+} 的释放^[41]。同样的原理，内嵌溶剂分子与金属氢氧化物的堆叠层具有阴离子交换的特性，这种堆积层被称为层状双氢氧化物(LDHs)。阴离子缓蚀剂释放容器可捕获对金属不利的阴离子，如 Cl^- 等^[42]。Montemor等^[43]将缓蚀剂MBT分别载于钼酸盐纳米胶囊和LDHs容器中，用于2 μm 厚的环氧底漆对镀锌钢进行保护。通过扫描振动电极技术(SVET)可以发现，在缺陷区域LDHs中的MBT可快速释放，并在表面形成抑制早期腐蚀与局部酸化行为的吸附层(如图4所示)。总体而言，钼酸铈纳米粒子所释放的缓蚀剂(包含MBT, Ce^{3+} 和钼酸盐^[43])的溶解周期较长，此类协同作用针对不同阶段下的腐蚀行为均具有更强、更长期的自修复效果。将含有铈离子的沸石和掺杂MBT的LDHs纳米颗粒应用于AA2024-T3自修复涂层中也得到了类似的协同效果^[44]：在存在阳离子的条件下，沸石容器可释放 Ce^{3+} ；在存在阴离子的条件下，LDH释放MBT。MBT的抑制作用与氧化铈、氢氧化铈的沉淀析出存在竞争关系，在阴极氧还原反应强至一定程度的情况下氧化铈、氢氧化铈方可被激活。

图4 捕获阴离子示意图^[42]Fig.4 Schematic diagram of capture anion^[42]

同时也可针对环境的特点释放缓蚀剂，提高自修复的精确性。例如，有机分子可通过触发微胶囊释放缓蚀剂来改变涂层缺陷处环境，其修复机制是基于金属基发生阳极反应及水解反应导致电解质酸化，pH

值降低。缺陷区域 pH 值的变化可使有机分子去质子化, 导致其溶胀或加速其水解、降解, 这两者都将增加缓蚀剂的释放量。使用层层自组装 (LBL) 技术沉积在纳米颗粒表面上制备多层膜, 该制作方法与聚电解质的逐层积累相关。缓蚀剂既可存储在纳米颗粒内, 也可作为聚电解质多层膜的组成部分。当缓蚀剂作为电解质多层膜组成部分时, 缓蚀剂的储存量相对较低, 这与多层膜的沉积循环过程有关。在涂层损坏的局部区域, 金属原子阳极溶解反应生成的阳离子发生水解导致局部电解质 pH 值降低, 改变聚电解质结构, 打开聚电解质分子以释放缓蚀剂。当缓蚀剂抑制了金属表面的电化学反应时, 局部区域的 pH 值逐渐升高, 当达到一定的阈值时聚电解质分子关闭以保存缓蚀剂。聚电解质的微胶囊不仅具有智能释放缓蚀剂的特性, 聚电解质本身也可作为涂层缺陷处电介质溶液 pH 值变化的缓冲剂。该微胶囊同时可抑制金属表面的阴极反应, 避免局部区域电解质溶液的碱化, 进而限制涂层分层现象。由于有机涂层树脂和惰性纳米粒子之间的相容性较差, 微胶囊颗粒的团聚和缺陷对涂层的阻隔性和附着力均会产生负面影响。微胶囊应避免与金属基底直接接触, 否则会引发更严重的问题, 有机高分子修饰微胶囊颗粒表面可以抑制此问

题。经有机硅烷处理后的介孔 SiO_2 纳米粒子与聚氨酯和环氧涂层的相容性增加^[45]。

微胶囊在引入超分子技术后逐步实现智能化, 具有超分子接枝的智能微胶囊可以根据不同的环境因素触发释放缓蚀剂, 达到智能响应释放缓蚀剂的效果。Fu 等^[46]将酸/碱双重刺激响应的超分子纳米阀组装在中空介孔 SiO_2 纳米粒子上以达到此目的。由双稳态葫芦脲 (CB)-己基氨单元二茂铁羧酸单元组成的超分子纳米阀^[37], 通过变化 pH 值控制缓蚀剂释放: 近中性 pH 值下 CB 环通过离子-偶极相互作用识别位点, 阻塞孔隙以防止缓蚀剂泄漏; 在酸性 pH 值下, 末端二茂铁羧酸盐阴离子基团的质子化诱导 CB 化合物运动, 打开孔隙后存储在介孔 SiO_2 纳米容器中的缓蚀剂得以释放; 在碱性 pH 值下, CB 化合物从线性茎中脱去, 缓蚀剂将从微胶囊中释放出来。AA2024 溶胶-凝胶预处理层中掺杂纳米颗粒, 可以在更宽的 pH 范围内智能控制释放缓蚀剂, 达到提高自修复性能的目的^[47]。将具有超分子开关的介孔 SiO_2 纳米容器掺入溶胶-凝胶层中, 在涂层遭受损伤下浸出的 Ce(IV) 通过氧化还原反应打开超分子开关, 释放储存的对香豆酸 (CA) 缓蚀剂, 同时 Ce(IV) 被还原为 Ce(III) , 增强抑制腐蚀的效果 (图 5)。在此制备方法

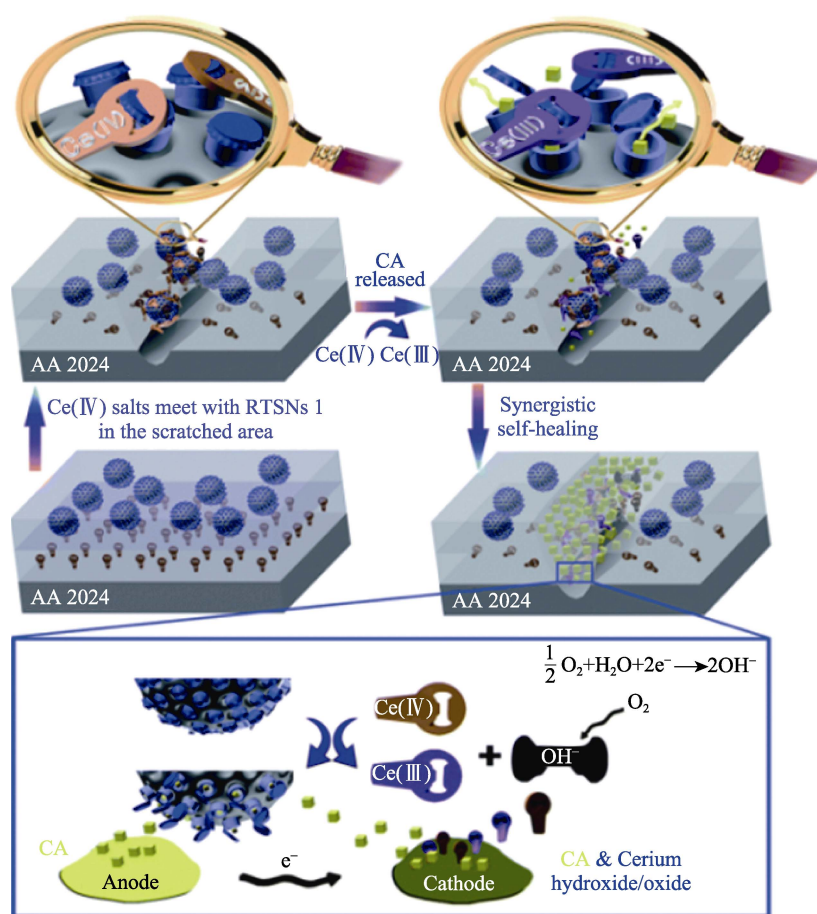


图 5 自修复机制示意图^[47]

Fig.5 Schematic diagram of self-repair mechanism^[47]

中,超分子开关只能通过氧化还原反应开启,可解决涂层制备过程中因 pH 值强烈变化而导致的缓蚀剂过早泄漏的问题。

进一步研究发现,可通过改造胶囊来实现智能释放缓蚀剂的目的。例如,在介孔 SiO_2 纳米颗粒上安装特殊结构的双稳态伪紫杉烷超分子纳米阀以调节封装缓蚀剂 BTA 的释放,该纳米微胶囊可智能响应酸/碱/腐蚀电位三重刺激^[48] (TSR-SNs) (图 6)。在

未受刺激的情况下 BTA 分子被封装在介孔内,在酸、碱或腐蚀电位的刺激下 BTA 分子随着超分子纳米阀的开启而被释放。通过在 $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$ 溶胶-凝胶涂层中加入智能纳米容器 TSR-SNs 可制备自修复防腐涂层,该涂层不仅可响应涂层缺陷处微区 pH 的变化,还可响应铝合金腐蚀电位的变化。该制作方案可解决涂层缺陷处局部 pH 梯度剧烈变化引起的智能纳米容器浪费的问题,可针对性提高涂层的响应灵敏度^[48]。

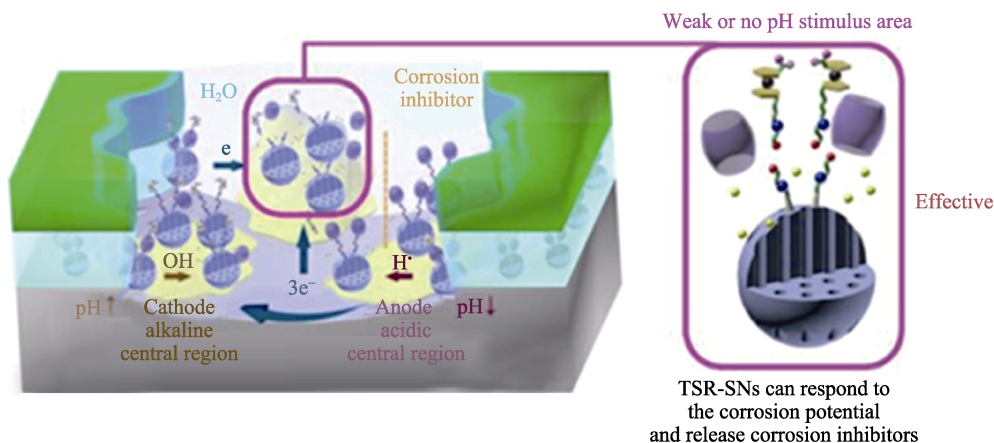


图 6 智能纳米微胶囊涂层自修复机理图^[48]

Fig.6 Diagram for self-repair mechanism of intelligent nano-microcapsule coating^[48]

缓蚀剂型自修复涂层的研发比较成熟,其缺点也十分明显,主要体现在自修复涂层的长久性方面。确保自修复涂层的长期有效性需要满足多方面要求:针对涂层受损处腐蚀电解质成分及该成分下的电化学腐蚀特性,筛选相应的缓蚀剂;需确保微胶囊容器壁和涂层相容性,微胶囊自身稳定性,同时需要兼顾微胶囊的响应性。自修复性涂层的制备需要经过长时间的积累或实际服役环境下的腐蚀实验才能确认。该方法制作自修复涂层的流程烦琐,对各个流程的精准度要求较高,单一环节出现问题会导致整个实验失败,同时胶囊数量及其所含有的修复剂和缓蚀剂剂量有限,其长久性必将受到限制。

3 本征型自修复涂层

本征型自修复涂层,通常被称为非自主型自修复涂层,是指通过外部刺激来实现或促进防腐涂层自修复,外部刺激主要是服役环境中的热和光等。本征型自修复涂层的修复机制是通过恢复涂层基质聚合物网络中内在化学键/物理构象而修复涂层性能,外部刺激触发本征型修复涂层中键的形成/断裂。本征型自修复涂层在建筑业、医疗卫生和电子信息等领域中具有更广泛的应用前景。

3.1 动态键型自修复涂层

动态键型的修复机制是指在外部分刺激下通过涂层中化学键的断裂或恢复来完成涂层的自修复。氢

键、动态共价键和离子相互作用等已被广泛用于自修复涂层设计中,热可逆键在温度升高到一定程度时会打开,使聚合物链在缺陷处聚集并重新交联,以此实现对缺陷的修复^[49],其自修复体系具有可逆性。Diels-Alder 反应 (DA) 在动态键修复中非常典型,它是通过共轭二烯和亲二烯体之间的[4+2]环加成反应实现的。研究表明,环氧涂料中掺杂可逆的呋喃和马来酰亚胺键,在加热条件下可使其具有自修复性能。Wang 等^[50]采用异氰酸酯单体与聚交酯二醇共聚合成了热可逆 DA 结构的紫外光固化聚氨酯 (图 7)。通过扫描量热法和动态力学分析可验证材料的热性能,划口测试表明聚氨酯薄膜最快能够在 100 s 内实现自修复,并可重复多次。

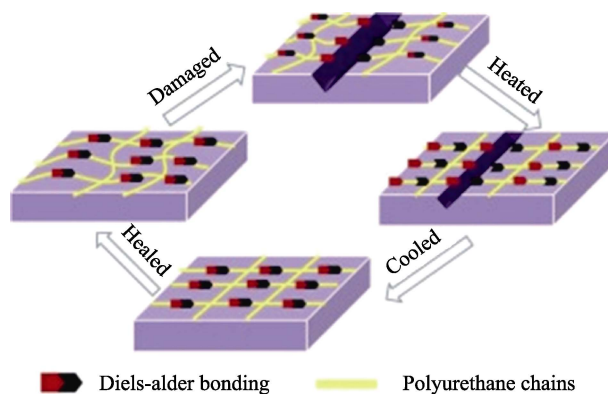


图 7 紫外光固化聚氨酯分子合成^[50]

Fig.7 Molecular synthesis of UV-curable polyurethane^[50]

通过加热使涂层恢复性能称为热修复。针对热修复, retro-DA 去环化修复通常需要在 100 °C 以上的温度加热数小时, 这对大多数防腐涂层来说是不可能实现的。一种基于氰基二硫代酯和环戊二烯的异源 DA 反应的快速自修复体系, 逆 DA 反应在 120 °C 下加热 5 min 即可完成^[51-52]。同时增塑剂可让 DA 修复条件更加温和, 例如在含有三官能呋喃和双马来酰亚胺的聚合物树脂中加入 10% (质量分数) 苯甲醇增塑剂, 在 120 °C 下加热 5 min 后 100 μm 划口可闭合^[53], 在不含增塑剂的对照组中划口几乎没有闭合。关于 DA 修复机制, 马来酰亚胺和胺之间的副反应及马来酰亚胺的均聚反应会使其自修复效率降低, 该问题被认为可通过缩短高温修复时间和减少聚合物网络中反应物的数量来解决^[54]。

光刺激触发涂层自修复是目前本领域研究的另一个方向。紫外敏感自修复聚合物是以二硫化物等动态共价键及可逆光交联反应 (如肉桂酰、香豆素或葱衍生物的环加成反应) 为基础进行开发的, 如烯丙基硫化物、烷氧基胺和三硫代碳酸酯等^[55]。与热诱导自修复涂层相比, 光刺激触发自修复涂层可以即时、远程和按需触发, 并且光刺激可只作用于受损部位以实现涂层损伤处的精准修复。光刺激触发机制对自修复涂层来说是具有前沿性的, 因为它减少了修复过程中可能出现的副反应和降解, 保留了涂层的完整性和长效性。在户外环境中, 光触发自修复涂层是更方便的途径。同时, 光刺激触发涂层自修复除了需要具备光敏感外, 其本身必须有足够的稳定性, 能在长期阳光照射下保持化学成分和性能稳定。

3.2 形状记忆型自修复涂层

形状记忆型的自修复机制是指借助热或光等外部刺激新型形状记忆材料将涂层恢复到原始状态。新型形状记忆材料包括形状记忆合金和形状记忆聚合物, 如 NiTi 和 Cu-Zn-Al 之类的形状记忆合金 (SMAs), 其形状记忆效应受孪晶马氏体、去孪晶马氏体和奥氏体 3 种形态之间的相变控制^[56]。这种形状记忆效应的自修复机制也称为“迟缓弹性”, 可通过晶体结构的熔融转变来实现^[57]。基于形状记忆聚合物 (SMP) 中聚合物链在热转变温度 (T_{trans}) 值附近黏弹性的变化, 涂层完成自修复。可以根据玻璃化转变温度 (T_g) 和熔融温度 (T_m) 完成涂层自修复 (图 8)^[58]: 当 $T < T_g$, SMP 处于冷冻状态, 聚合物链被锁定; 当温度高于 T_g , 其恢复到原始形状, 聚合物链重新获得移动性并返回随机盘绕状态。与 SMAs 相比, SMP 具有质轻、便加工、弹性好等优势, 基于 SMP 的新型自修复涂可应用于生物医学等领域。SMP 自修复涂层恢复能力强, 可有效延长自修涂层使用寿命, 同时 SMP 自修复涂层可用作底漆或面漆。具有聚 ε-己内酯 (PCL) 软链段的聚氨酯在形状记忆自修复涂

层的制备研究中得到了应用^[59]。Li 等^[60-61]采用涂层先封闭后愈合的方法, 使形状记忆基质和聚酯热塑性填料组成的涂层在裂缝处得到修复。Luo 等^[62]通过将 SMP 环氧树脂注入钢基材上的静电纺丝 PCL 纤维支架中, 制备了形状记忆自修复涂层。当温度超过环氧树脂的玻璃化转变温度和 PCL 的熔点时, 环氧树脂的形状记忆效应被触发, PCL 纤维熔融流动完成对缺陷的密封, 涂层完整性能得到恢复。Wang 等^[63]将巴西棕榈蜡微胶囊 ($T_m=85$ °C) 作为修复剂应用于碳钢上的环氧基 SMP 涂层, 然后在 65 °C 加热 30 min 后再在 90 °C 下加热 30 min, 结果表明含 15% (质量分数) 棕榈蜡微胶囊的涂层阻隔修复作用最佳, 当涂层中棕榈蜡微胶囊含量进一步增加至 20% (质量分数) 时, 棕榈蜡在加热后从涂层基质中渗出, 涂层的表面疏水性发生改变, 涂层黏附性降低。

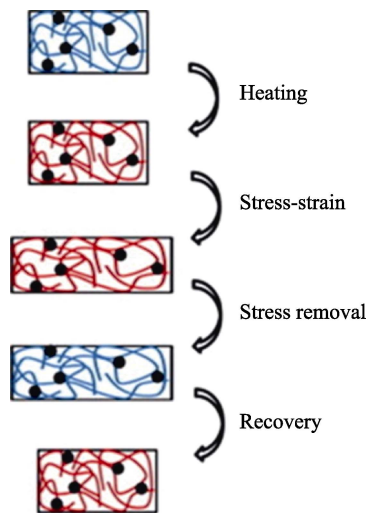


图 8 SMP 分子运动机理^[58] (黑点代表网点, 蓝线代表热转变温度 (T_g) 以下低迁移率分子链, 红线代表热转变温度 (T_g) 以上高迁移率分子链)

Fig.8 SMP molecular motility mechanism^[58]
(black spot: network; blue line: molecular chain with low mobility below thermal transition temperature (T_g); red line: high mobility molecular chain above thermal transition temperature (T_g))

4 多重自修复涂层

在此基础上, 基于 2 种自修复涂层的优缺点, 提出了多重自修复机制的防腐涂层概念。多重自修复涂层是指同时兼顾外援型和本征型自修复涂层的性能。

有研究者将缓蚀剂和可聚合的成膜物混合并置入微胶囊中^[26,64]。Siva 等^[65]采用原位乳液聚合法制备了以亚麻油和巯基苯并噻唑为芯材的脲醛 (UF) 微胶囊。Leal 等^[25]将亚麻籽油封装在微胶囊中, 该微胶囊通过聚电解质层层自组装 (LBL) 包覆缓蚀剂 BTA。含此微胶囊的环氧树脂涂层表现出优异的自修复性能。进一步结合外援型和本征型涂层的制备工艺和性

能, Qian 等^[66]将 BTA 缓蚀剂掺入超疏水环氧基 SMP 涂层并覆盖到碳钢表面, 热致形状记忆效应能够将涂层的划口进行封闭, 还能够使涂层表面的微观结构恢复至超疏水状态, 同时在涂层划口位置的 BTA 释放确保在加热之前及时抑制腐蚀 (图 9)。形状记忆效应将减小涂层损伤尺寸, 将进一步提高 BTA 的修复效率。针对实际腐蚀环境中触发 SMP 修复之前受损涂层可能已暴露于腐蚀介质中, 在腐蚀产物已存在的

情况下, 含 BTA 的涂层表现出更好的防腐性能和附着力。该涂层在户外阳光照射 20 min 后能触发涂层的形状记忆效应。虽然这种修复机制在某种程度上是自主的, 但需有足够的阳光照射才能触发该涂层的形状记忆效应。研究表明可通过添加少量光热填料来解决此问题, 如碳纳米管、聚多巴胺或氮化钛等, 它们通过吸收太阳光并快速实现光热转换, 降低触发形状记忆效应所需的热量。

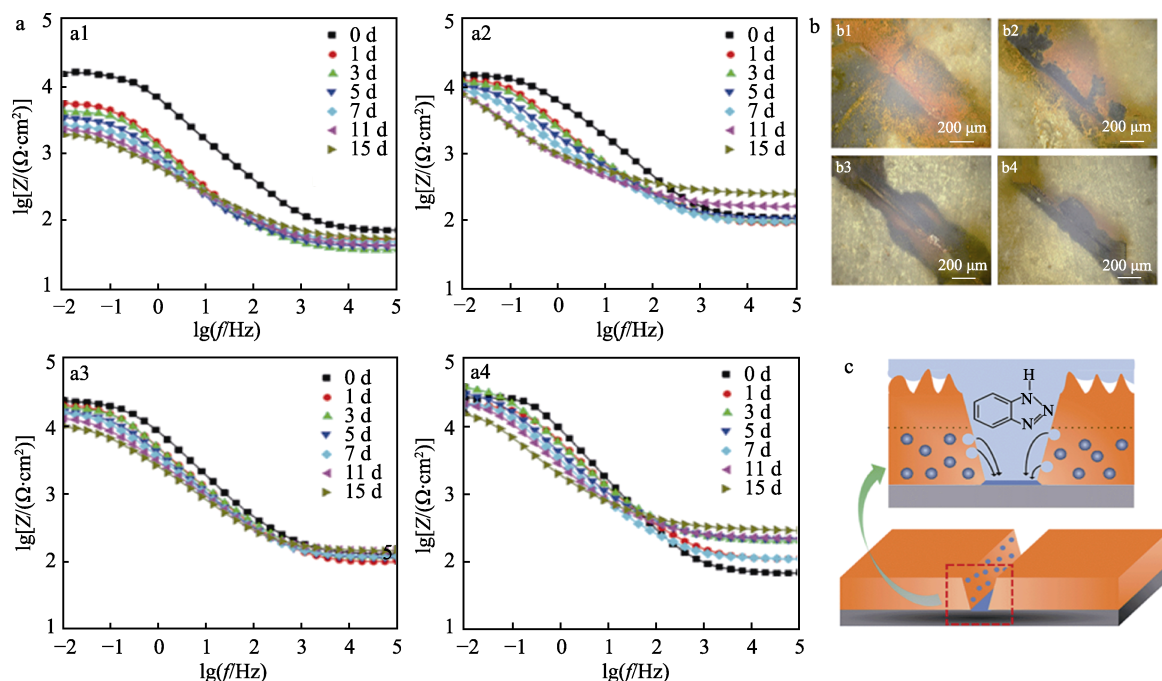


图9 超疏水涂层修复后在 3.5% (质量分数) NaCl 溶液中浸泡 15 d 的电化学阻抗图 (a) (不含 BTA 的涂层 (a₁), 含 1% (质量分数) BTA 涂层 (a₂), 含 3% (质量分数) BTA 涂层 (a₃), 含 5% (质量分数) BTA 涂层 (a₄)), 愈合后超疏水涂层浸泡 15 d 的光学显微照片 (b) (无 BTA 涂层 (b₁), 含 1% (质量分数) BTA 涂层 (b₂), 含 3% BTA 涂层 (b₃) 和含 5% (质量分数) BAT 涂层 (b₄)), 防腐机理示意图 (c)^[66]

Fig.9 Electrochemical impedance diagram of the superhydrophobic coating soaked in 3.5% NaCl solution for 15 days after repair (a) ((a₁) coatings free of BTA; (a₂) coating containing 1% BTA; (a₃) coating containing 3% BTA; (a₄) coating containing 1% BTA), optical micrograph of the superhydrophobic coating soaked for 15 days after repair (b) ((b₁) coating free of BTA coating; (b₂) coating containing 1% BTA; (b₃) coating containing 3% BTA; (b₄) coating containing 5% BTA), and schematic diagram of anti-corrosion mechanism (c)^[66]

5 总结

建筑装饰材料自修复涂层根据修复机制可分为外援型、本征型及多重型。外援型自修复涂层, 当涂层受到机械冲击发生破裂时, 涂层中胶囊随之破裂并释放成膜物质形成保护膜以修复涂层, 或释放缓蚀剂抑制电化学反应以保护金属基底。目前针对外援型自修复涂层制备工艺的研究主要聚焦于载体胶囊的稳定性和敏感性。对于外援型自修复涂层, 服役长效性受限于成膜物质和缓蚀剂的剂量。本征型自修复涂层在受到光热等外界环刺激时, 通过恢复涂层基质聚合物网络中内在化学键和/或物理构象而修复涂层, 具体可分为动态键型和形状记忆型。本征型自修复涂层的自修复能力较强, 对外部环境的敏感性是主要的研究

问题。多重自修复涂层, 同时兼顾外援型和本征型自修复涂层的性能, 有利于为建筑材料提供长久稳定的保护, 是未来自修复涂层研究的方向。

目前, 自修复防腐涂层需要在多个方面进行更加深入的研究。例如, 微胶囊、成膜物质、缓蚀剂等与涂层之间的兼容问题, 良好的兼容性有助于提升自涂层的完整性和功能性。同时置入微胶囊中的成膜物质和缓蚀剂的防腐功效和长效性有待研究。目前对自修复涂层的研究仅局限于腐蚀防护或物理屏蔽性能, 而忽略了其力学强度、附着性能以及表面性质, 这些都会影响涂层的防腐性能。与此同时, 自修复涂层的制备工艺有待进一步完善和简化, 该研究有利于其在建筑装饰材料中推广。多重自修复涂层是未来自修复涂层研究和发展的方向, 其长效稳定性及制备工艺是主要的科学问题。

参考文献:

- [1] ZHANG Y. Study on Improvement Effect of Waterborne Two-Component Polyurethane on Radioactive Pollution of Building Decoration Materials[J]. International Journal of Microstructure and Materials Properties, 2022, 16(1): 51.
- [2] 吴岩. 建筑装饰施工中绿色节能环保装饰材料策略分析[J]. 居舍, 2021(20): 9-10.
- WU Y. Strategic Analysis of Green Energy-Saving and Environmental Protection Decorative Materials in Architectural Decoration Construction[J]. Jushe, 2021(20): 9-10.
- [3] 张春茂, 杨雪琴, 宋富有. 复层建筑涂料主涂层研制及施工应用[J]. 上海涂料, 2006, 44(3): 13-15, 24.
- ZHANG C M, YANG X Q, SONG F Y. Manufacture and Application of Main Coating for Multi-Layer Architectural Coatings[J]. Shanghai Coatings, 2006, 44(3): 13-15, 24.
- [4] 公琳洁, 李文娟. 自修复涂层的研究进展[J]. 广东化工, 2023, 50(17): 83-85.
- GONG L J, LI W J. Research Progress of Self-Healing Coatings[J]. Guangdong Chemical Industry, 2023, 50(17): 83-85.
- [5] 唐政, 耿春冬. 金属防护用自修复防腐涂层的制备方法研究进展[J]. 当代化工研究, 2023(2): 84-87.
- TANG Z, GENG C D. Preparation and Research Progress of Self-Healing Anticorrosive Coatings for Metal Protection[J]. Modern Chemical Research, 2023(2): 84-87.
- [6] WANG W, XU L K, LIU F, et al. Synthesis of Isocyanate Microcapsules and Micromechanical Behavior Improvement of Microcapsule Shells by Oxygen Plasma Treated Carbon Nanotubes[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2013, 1(3): 776-782.
- [7] WANG W, XU L K, SUN H Y, et al. Spatial Resolution Comparison of AC-SECM with SECM and Their Characterization of Self-Healing Performance of Hexamethylene Diisocyanate Trimer Microcapsule Coatings[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2015, 3(10): 5599-5607.
- [8] SUN D W, ZHANG H, TANG X Z, et al. Water Resistant Reactive Microcapsules for Self-Healing Coatings in Harsh Environments[J]. Polymer, 2016, 91: 33-40.
- [9] HUANG M X, YANG J L. Facile Microencapsulation of HDI for Self-Healing Anticorrosion Coatings[J]. Journal of Materials Chemistry, 2011, 21(30): 11123-11130.
- [10] COTTING F, AOKI I V. Smart Protection Provided by Epoxy Clear Coating Doped with Polystyrene Microcapsules Containing Silanol and Ce (III) Ions as Corrosion Inhibitors[J]. Surface and Coatings Technology, 2016, 303: 310-318.
- [11] GARCÍA S J, FISCHER H R, WHITE P A, et al. Self-Healing Anticorrosive Organic Coating Based on an Encapsulated Water Reactive Silyl Ester: Synthesis and Proof of Concept[J]. Progress in Organic Coatings, 2011, 70(2/3): 142-149.
- [12] ATTAEI M, CALADO L M, TARYBA M G, et al. Autonomous Self-Healing in Epoxy Coatings Provided by High Efficiency Isophorone Diisocyanate (IPDI) Microcapsules for Protection of Carbon Steel[J]. Progress in Organic Coatings, 2020, 139: 105445.
- [13] WANG W, XU L K, LI X B, et al. Self-Healing Mechanisms of Water Triggered Smart Coating in Seawater[J]. J Mater Chem A, 2014, 2(6): 1914-1921.
- [14] WHITE S R, SOTTOS N R, GEUBELLE P H, et al. Autonomic Healing of Polymer Composites[J]. Nature, 2001, 409(6822): 794-797.
- [15] TOOHEY K S, SOTTOS N R, LEWIS J A, et al. Self-Healing Materials with Microvascular Networks[J]. Nature Materials, 2007, 6(8): 581-585.
- [16] JIN H H, MANGUN C L, STRADLEY D S, et al. Self-Healing Thermoset Using Encapsulated Epoxy-Amine Healing Chemistry[J]. Polymer, 2012, 53(2): 581-587.
- [17] YANG J L, KELLER M W, MOORE J S, et al. Microencapsulation of Isocyanates for Self-Healing Polymers[J]. Macromolecules, 2008, 41(24): 9650-9655.
- [18] YI H, DENG Y H, WANG C Y. Pickering Emulsion-Based Fabrication of Epoxy and Amine Microcapsules for Dual Core Self-Healing Coating[J]. Composites Science and Technology, 2016, 133: 51-59.
- [19] KUMAR A, STEPHENSON L D, MURRAY J N. Self-Healing Coatings for Steel[J]. Progress in Organic Coatings, 2006, 55(3): 244-253.
- [20] SAMADZADEH M, BOURA S H, PEIKARI M, et al. Tung Oil: An Autonomous Repairing Agent for Self-Healing Epoxy Coatings[J]. Progress in Organic Coatings, 2011, 70(4): 383-387.
- [21] TATIYA P D, MAHULIKAR P P, GITE V V. Designing of Polyamidoamine-Based Polyurea Microcapsules Containing Tung Oil for Anticorrosive Coating Applications [J]. Journal of Coatings Technology and Research, 2016, 13(4): 715-726.
- [22] LI H Y, CUI Y X, WANG H Y, et al. Preparation and Application of Polysulfone Microcapsules Containing Tung Oil in Self-Healing and Self-Lubricating Epoxy Coating[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2017, 518: 181-187.
- [23] YU H C, ZHANG Y T, WANG M J, et al. Dispersion of Poly(Urea-Formaldehyde)-Based Microcapsules for Self-Healing and Anticorrosion Applications[J]. Langmuir, 2019, 35(24): 7871-7878.
- [24] SHCHUKIN D G. Container-Based Multifunctional Self-Healing Polymer Coatings[J]. Polymer Chemistry, 2013, 4(18): 4871-4877.
- [25] LEAL D A, RIEGEL-VIDOTTI I C, FERREIRA M G S, et al. Smart Coating Based on Double Stimuli-Responsive Microcapsules Containing Linseed Oil and Benzotriazole for Active Corrosion Protection[J]. Corrosion Science, 2018, 130: 56-63.
- [26] MAHMOUDIAN M, NOZAD E, KOCHAMESHKI M G, et al. Preparation and Investigation of Hybrid Self-

- Healing Coatings Containing Linseed Oil Loaded Nanocapsules, Potassium Ethyl Xanthate and Benzotriazole on Copper Surface[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2018, 120: 167-178.
- [27] ARTHUR D E, JONATHAN A, AMEH P O, et al. A Review on the Assessment of Polymeric Materials Used as Corrosion Inhibitor of Metals and Alloys[J]. *International Journal of Industrial Chemistry*, 2013, 4(1): 2.
- [28] VERMA C, EBENSO E E, QURAIISHI M A. Corrosion Inhibitors for Ferrous and Non-Ferrous Metals and Alloys in Ionic Sodium Chloride Solutions: A Review[J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2017, 248: 927-942.
- [29] VINUTHA M R, VENKATESHA T V. Review on Mechanistic Action of Inhibitors on Steel Corrosion in Acidic Media[J]. *Portugaliae Electrochimica Acta*, 2016, 34(3): 157-184.
- [30] ALI FATHIMA SABIRNEEZA A, GEETHANJALI R, SUBHASHINI S. Polymeric Corrosion Inhibitors for Iron and Its Alloys: A Review[J]. *Chemical Engineering Communications*, 2015, 202(2): 232-244.
- [31] MONTEMOR M F, PINTO R, FERREIRA M G S. Chemical Composition and Corrosion Protection of Silane Films Modified with CeO₂ Nanoparticles[J]. *Electrochimica Acta*, 2009, 54(22): 5179-5189.
- [32] CARNEIRO J, TEDIM J, FERNANDES S C M, et al. Chitosan-Based Self-Healing Protective Coatings Doped with Cerium Nitrate for Corrosion Protection of Aluminum Alloy 2024[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2012, 75(1/2): 8-13.
- [33] MIRZAKHANZADEH Z, KOSARI A, MOAYED M H, et al. Enhanced Corrosion Protection of Mild Steel by the Synergetic Effect of Zinc Aluminum Polyphosphate and 2-Mercaptobenzimidazole Inhibitors Incorporated in Epoxy-Polyamide Coatings[J]. *Corrosion Science*, 2018, 138: 372-379.
- [34] VISSER P, MARCOEN K, TRINDADE G F, et al. The Chemical Throwing Power of Lithium-Based Inhibitors from Organic Coatings on AA2024-T3[J]. *Corrosion Science*, 2019, 150: 194-206.
- [35] KOSARI A, VISSER P, TICHELAAR F, et al. Cross-Sectional Characterization of the Conversion Layer Formed on AA2024-T3 by a Lithium-Leaching Coating [J]. *Applied Surface Science*, 2020, 512: 145665.
- [36] CHOI H, KIM K Y, PARK J M. Encapsulation of Aliphatic Amines into Nanoparticles for Self-Healing Corrosion Protection of Steel Sheets[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2013, 76(10): 1316-1324.
- [37] GRIGORIEV D, SHCHUKINA E, SHCHUKIN D G. Nanocontainers for Self-Healing Coatings[J]. *Advanced Materials Interfaces*, 2017, 4(1): 1600318.
- [38] KARTSONAKIS I A, ATHANASOPOULOU E, SNIHIROVA D, et al. Multifunctional Epoxy Coatings Combining a Mixture of Traps and Inhibitor Loaded Nanocontainers for Corrosion Protection of AA2024-T3[J]. *Corrosion Science*, 2014, 85: 147-159.
- [39] KARTSONAKIS I A, BALASKAS A C, KOUMOULOS E P, et al. Incorporation of Ceramic Nanocontainers into Epoxy Coatings for the Corrosion Protection of Hot Dip Galvanized Steel[J]. *Corrosion Science*, 2012, 57: 30-41.
- [40] KARTSONAKIS I A, KORDAS G. Synthesis and Characterization of Cerium Molybdate Nanocontainers and Their Inhibitor Complexes[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2010, 93(1): 65-73.
- [41] YASAKAU K A, TEDIM J, MONTEMOR M F, et al. Mechanisms of Localized Corrosion Inhibition of AA2024 by Cerium Molybdate Nanowires[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2013, 117(11): 5811-5823.
- [42] TEDIM J, KUZNETSOVA A, SALAK A N, et al. Zn-Al Layered Double Hydroxides as Chloride Nanotraps in Active Protective Coatings[J]. *Corrosion Science*, 2012, 55: 1-4.
- [43] MONTEMOR M F, SNIHIROVA D V, TARYBA M G, et al. Evaluation of Self-Healing Ability in Protective Coatings Modified with Combinations of Layered Double Hydroxides and Cerium Molibdate Nanocontainers Filled with Corrosion Inhibitors[J]. *Electrochimica Acta*, 2012, 60: 31-40.
- [44] ABDOLAH ZADEH M, TEDIM J, ZHELUDKEVICH M, et al. Synergetic Active Corrosion Protection of AA2024-T3 by 2D- Anionic and 3D-Cationic Nanocontainers Loaded with Ce and Mercaptobenzothiazole[J]. *Corrosion Science*, 2018, 135: 35-45.
- [45] KONGPARAKUL S, KORNPRASERT S, SURIYA P, et al. Self-Healing Hybrid Nanocomposite Anticorrosive Coating from Epoxy/Modified Nanosilica/Perfluorooctyl Triethoxysilane[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2017, 104: 173-179.
- [46] FU J J, CHEN T, WANG M D, et al. Acid and Alkaline Dual Stimuli-Responsive Mechanized Hollow Mesoporous Silica Nanoparticles as Smart Nanocontainers for Intelligent Anticorrosion Coatings[J]. *ACS Nano*, 2013, 7(12): 11397-11408.
- [47] WANG T, TAN L H, DING C D, et al. Redox-Triggered Controlled Release Systems-Based Bi-Layered Nanocomposite Coating with Synergistic Self-Healing Property[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2017, 5(4): 1756-1768.
- [48] WANG T, DU J, YE S, et al. Triple-Stimuli-Responsive Smart Nanocontainers Enhanced Self-Healing Anticorrosion Coatings for Protection of Aluminum Alloy[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2019, 11(4): 4425-4438.
- [49] GARCÍA S J, FISCHER H R, VAN DER ZWAAG S. A Critical Appraisal of the Potential of Self Healing Polymeric Coatings[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2011, 72 (3): 211-221.

(下转第 89 页)