

自修复防腐涂层的研究现状

王吉星¹, 马景洋², 江智强³, 杨欢^{4*}, 谢彬强¹, 于小荣⁴

(1. 长江大学 石油工程学院, 湖北 武汉 430100; 2. 中国石油长庆油田分公司第六采油厂, 陕西 西安 710018; 3. 中国石油长庆油田公司油气工艺研究院, 陕西 西安 710018; 4. 长江大学 化学与环境工程学院, 湖北 荆州 434022)

摘要: 通过物理屏蔽作用将金属和腐蚀环境隔绝的有机涂层因其经济、有效和操作方便的特点而成为主要的防腐措施。然而, 环境因素往往不可避免地导致涂层产生裂纹, 并最终导致涂层失效。具有自修复自愈合能力的涂层在发生破损后能够主动地修复涂层的破损部位而得到了广泛关注。相对于具有单一物理屏蔽性能的涂层, 具有自修复性能的防腐涂层可以降低破损涂层维修期间的人力和物力成本, 在未来的发展中具有很大的潜力。根据自修复涂层的愈合机理及其发展历程, 将自愈合防腐涂层分为自主修复和借助外部刺激(光、热等)实现自修复的非自主修复防腐涂层, 介绍了自修复防腐涂层研究现状并指出其优缺点, 最后展望了自修复防腐涂层的发展方向。

关键词: 物理屏蔽; 有机涂层; 自修复; 防腐; 愈合机理

中图分类号: TG174.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1003-5214 (2022) 04-0649-09

Research status of self-repairing anticorrosive coatings

WANG Jixing¹, MA Jingyang², JIANG Zhiqiang³, YANG Huan^{4*}, XIE Binqiang¹, YU Xiaorong⁴

(1. School of Petroleum Engineering, Yangtze University, Wuhan 430100, Hubei, China; 2. The Sixth Oil Production Plant of Changqing Oilfield Company, PetroChina, Xi'an 710018, Shaanxi, China; 3. Research Institute of Oil and Gas Technology, Changqing Oilfield Company, PetroChina, Xi'an 710018, Shaanxi, China; 4. School of Chemistry and Environmental Engineering, Yangtze University, Jingzhou 434022, Hubei, China)

Abstract: Organic coatings, which isolate metal from corrosive environment through physical shielding, have become the main anti-corrosion measures due to their economic, effective and convenient operation. However, environmental factors often inevitably lead to cracks in the coatings and ultimately to the failure of the coatings. Coatings with self-healing ability can actively repair the damaged part of the coatings after the occurrence of damage and have been widely concerned. Compared with the anticorrosive coatings with single physical shielding performance, the anticorrosive coatings with self-healing performance can reduce the human and material cost during the maintenance of damaged coatings, and have great potential in future development. According to the healing mechanism and development history of self-healing coatings, self-healing anticorrosive coatings are divided into self-healing type and non-self-healing type with the help of external stimulation (light, heat, etc). The research status of and advantages and disadvantages of self-healing anticorrosive coatings are introduced. Finally, the development direction of self-healing anticorrosive coatings is prospected.

Key words: physical shielding; organic coatings; self-healing; anticorrosion; healing mechanism

具有高机械性能和导电性的金属在航空、桥梁、汽车、电子等领域得到了广泛的应用^[1], 但是金属在服役环境中的腐蚀问题不仅带来了巨大的经济负

担, 而且可能导致严重的安全问题和环境危害^[2]。在中国工程院发布的一项腐蚀统计研究中预估, 中国每年的腐蚀总成本超过 3100 亿美元, 因此金属的

收稿日期: 2021-10-13; 定用日期: 2021-11-26; DOI: 10.13550/j.jxhg.20211047

作者简介: 王吉星(1989—), 男, 讲师, E-mail: 2577947310@qq.com。联系人: 杨欢(1981—), 男, 副教授, E-mail: yanghuan@yangtzeu.edu.cn。

腐蚀与防护问题一直受到腐蚀专家和学者的广泛关注^[3]。目前,采用具有防腐蚀性能的防护涂层被认为是最有效、最经济、最方便的金属防腐蚀策略。

当涂层处于良好状态时,可以对腐蚀性离子和水分子发挥出色的物理屏蔽作用。然而,在运输和服役期间,环境因素(紫外线、热、氧气、湿气和离子等)和机械损害可能导致涂层屏蔽性能的丧失^[4]。如果没有及时有效地维修,这些破损将为腐蚀性介质创造通道而引起金属的腐蚀。当前,大多数损坏的涂层需要人工修理或更换,这既昂贵又费时。鉴于仿生学的概念,研究人员提出了“自修复”的概念。自修复聚合物的概念在 20 世纪 80 年代被提出。随后,WHITE 等^[5]于 2001 年发表了有关自愈的里程碑式文章,从而激发了全世界对这些材料的研究兴趣。

自修复涂层根据涂层修复机理可分为自主修复涂层和非自主修复涂层两大类。自主修复涂层是指无需外界物理干预即可修复其防腐性能的能力,主要通过向涂层中直接添加缓蚀剂或者添加装载了愈合剂的微胶囊来实现涂层的自我修复;非自主修复涂层是指通过外界施加光或热等刺激实现的修复效果,主要是向有机涂层中引入可逆的共价键或非共价键,或者将缓蚀剂负载到具有刺激响应性能的微纳米容器中,进而添加到涂层中。本文主要针对这两大类自修复防腐涂层的最新研究进展及各自存在的优缺点进行阐述,以期自修复防腐涂层的开发应用提供理论支撑。图 1 为基于不同修复机理的自修复涂层的示意图。

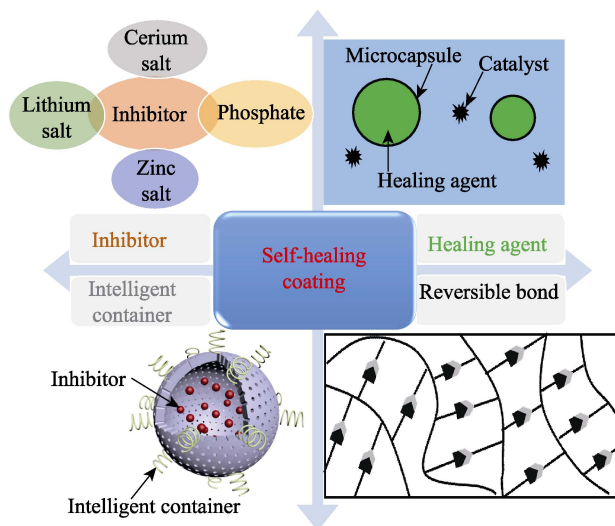


图 1 基于不同修复机理的自修复涂层概述图

Fig. 1 Schematic diagram of self-healing coatings based on different repair mechanisms

1 自主修复涂层

自主修复涂层无需任何外部物理干预即可修复

其完整性或功能特性^[6]。实现自主愈合最直接的方法之一是在涂层中嵌入可固化的愈合剂。多数情况下,这些治疗剂储存在微胶囊中。当涂层破裂时,微胶囊会因机械冲击而破裂并释放出愈合剂,从而聚合形成保护膜,对涂层的破损部位进行修复。另一类自主修复涂层是将缓蚀剂作为修复剂,当涂层发生破损时,缓蚀剂可浸出到涂层缺陷处,从而抑制在裸露出的金属基材上发生的电化学反应。由于此类涂层在设计理念上简单易行,所以是相对较多的一种自主修复涂层。

1.1 基于缓蚀剂的自修复涂层

基于缓蚀剂的自修复涂层是指预先将缓蚀剂掺入有机涂层中,以便在涂层产生缺陷时赋予其自愈性能^[6-7]。因此,在理想条件下,涂层可充当缓蚀剂的储存库。当涂层产生缺陷时,缓蚀剂从涂层中浸出,从而与缺陷处裸露出的金属基体相互作用,使金属表面发生钝化而延迟缺陷处的腐蚀过程(图 2)。铬酸盐在各种环境和多种金属基体上都是有效的缓蚀剂。特别是,掺入聚合物基体中的铬酸铈为有机涂层的切割边缘和缺陷区域的金属基材提供了非常有效的保护^[8]。这归因于铬酸盐在介质中的溶解性、在涂层缺陷处的迁移以及能够有效地抑制腐蚀过程。不幸的是,由于铬酸盐的致癌性、毒性和环境危害性,Cr(IV)的使用已逐渐减少,并在 2017 年被欧盟《化学药品注册、评估、授权和限制(REACH)指令》完全禁止在任何涂层中使用^[8]。在涂料工业寻求“绿色”Cr(IV)替代物的推动下,越来越多的无机缓蚀剂被应用于有机涂层的主动防腐中^[9]。

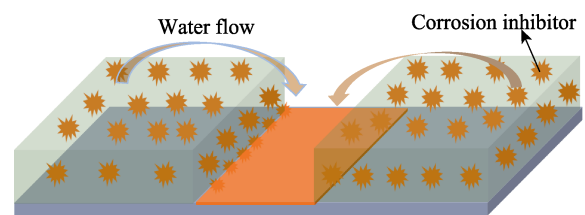


图 2 基于缓蚀剂的自修复涂层的修复机理图

Fig. 2 Repair mechanism diagram of self-healing coating based on corrosion inhibitor

磷酸锌是第一代含磷酸盐的缓蚀颜填料,然而,磷酸锌的低溶解度是其缓蚀性能相对较弱的原因^[10]。为增加磷酸锌的溶解度和磷酸盐含量,研究人员通过物理和化学的方法对磷酸锌进行改性,从而开发出了多代含磷酸盐颜填料,如磷酸锌铝、聚磷酸锌铝和聚磷酸铈铝^[11]。更高的溶解度和磷酸盐含量导致更高浓度的磷酸盐释放到水性环境中。当这些颜填料与聚合物基体结合时,聚合物与腐蚀颜料的相互作用以及涂层的微观结构(即存在孔洞、空隙)

会影响缓蚀性颜填料的释放和运输, 可能会阻止涂层释放出足够的缓蚀剂来抑制腐蚀过程^[12-15]。因此, 缓蚀剂/聚合物结合剂的相互作用以及由此产生的微观结构对缓蚀剂的释放和传输动力学的影响是很重要的^[13,15]。EMAD 等^[16]在颜料体积浓度 (PVC) 和颗粒连通性对缓蚀剂从涂层中浸出行为的影响研究中也发现了类似的情况, 聚磷酸锆铝水合物 (SAPH) 的浸出率随其在涂层中含量的增加而呈比例提高, 这是由于缓蚀剂在 PVC 中的增加导致在涂层中形成了缓蚀剂团簇。

为获得环保、高效的自修复防腐涂料, HARB 等^[17]通过溶剂-凝胶法将用偶联剂甲基丙烯酸 2-羟乙酯 (HEMA) 改性的 Ce_2O_3 纳米粒子以共价键形式结合到甲基丙烯酸甲酯 (MMA) 上, 再将得到的有机-无机杂化体应用到 A1020 碳钢的防腐中。划痕实验表明, 铈离子在裸露出的金属表面形成了不溶性氧化铈和氢氧化物, 从而抑制碳钢基体腐蚀过程的进行。VISSER 等^[18]将锂盐 (如碳酸锂) 等直接加入到聚氨酯涂层中, 考察其对高强度铝合金的主动防护作用。研究发现, 中性盐雾条件下, 锂盐能够从涂层中浸出并在划痕处的基体上形成保护层, 该保护层通常由靠近合金基体的相对致密层、多孔中间层和片状外层 3 个不同的分层区域组成。

总之, 相对于其他基于不同修复机理的自愈合涂层, 直接将缓蚀剂添加到涂层中是一种最为简单的制备自愈合涂层的方法。但将一定剂量的缓蚀剂添加到传统的有机涂层中势必会造成有机树脂基体的不连贯性, 从而降低其最基本的物理屏蔽能力^[19]。此外, 将缓蚀剂直接添加到涂层中可能无效, 原因在于缓蚀剂可能在涂层固化前与某些物质发生反应或溶解到腐蚀性介质中, 这会在涂层中留下空隙并降低涂层的阻隔能力。解决这些问题的有效方法是将缓蚀剂封装在微米级和纳米级中空粒子中, 然后分散在涂层中^[20]。涂层一旦被破坏, 储存在中空粒子中的缓蚀剂被释放出来, 从而抑制金属的腐蚀速率^[6]。关于将抑制剂嵌入到无机纳米容器^[20]、环糊精^[21]、聚合物容器^[22]、沸石咪唑骨架^[23]的方法很多。考虑到无机多孔材料直接添加到有机涂层中可能会因为有机树脂与纳米粒子表面的相容性较差导致分散困难的问题, 研究人员通过在多孔材料表面聚合一层功能性聚合物, 以实现小分子缓蚀剂的可控释放, 即智能涂层^[24]。

1.2 基于愈合剂的自修复涂层

基于愈合剂的自修复涂层是指预先在涂层中嵌入可参与聚合反应的愈合剂。多数情况下, 这些愈合剂被储存在微胶囊中。当涂层被破坏时, 微胶囊

在机械冲击下破裂并释放出愈合剂, 这些液体愈合剂通过毛细作用填充裂缝, 并于裂缝处与涂层中的催化剂或者环境中的氧气或者水分子发生反应, 聚合形成具有一定强度和厚度的保护膜, 以达到对涂层物理屏障性能的修复 (图 3)^[25]。

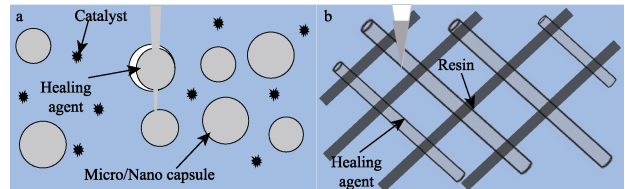


图3 基于愈合剂的自修复涂层的修复机理图^[25]

Fig. 3 Repair mechanism diagram of self-healing coating based on healing agent^[25]

装载愈合剂的微胶囊型自愈合材料最早由 WHITE 等^[5]提出, 作者首先将双环戊二烯 (DCPD) 单体储存在尺寸为 $220\ \mu\text{m}$ 的聚脲甲醚 (PUF) 微胶囊中, 随后和 Grubbs 催化剂一起分散在涂层中。当裂纹出现时, 微胶囊破裂, 单体由于毛细管虹吸作用填充到裂纹中, 当其与分散在涂层中的催化剂接触时被引发聚合, 从而修复了裂纹。研究发现, 其愈合效率高达 60%。但微胶囊由于愈合剂储存量的有限性, 存在对同一受损部位只能进行单次修复的情况。

为了改善微胶囊涂层只能进行单次修复的问题, CUI 等^[26]在微胶囊的基础上提出了一个全新的概念——可重复修复的三维微脉管网络体系, 与微胶囊相比, 其可以携带更多的愈合剂。当涂层的同一位置再次受损时, 其他位置的修复剂会通过三维脉管流到受损部位进行再次修复, 所以该自修复过程可以重复多次。但其对聚合物基体要求比较苛刻 (低黏度的树脂基体), 制备过程相对较为复杂。为改变微脉管制备过程的复杂性, TOOHEY 等^[27]设计了双脉管网络的环氧树脂-固化剂体系, 采用两种不同并且彼此穿插的微脉管网络, 一条注入环氧树脂混合液, 另一条注入胺类固化剂。在机械力的作用下涂层出现裂纹并引起微脉管破碎, 两种愈合组分在毛细作用下渗透到裂纹处并进行反应生成隔离膜。研究表明, 同一受损部位可以实现高达 16 次的重复修复。

考虑到催化剂成本过高的问题, 研究人员提出一个假设: 是否存在一种愈合剂不需要催化剂的催化只单一地依靠环境中的 H_2O 分子或者空气中的 O_2 即可实现愈合剂的聚合, 研究者们很自然地将目光投向了液态的异氰酸酯。YANG 等^[28]将六亚甲基二异氰酸酯 (HDI) 封装于微胶囊中, 设计出不断

加催化剂的自愈合涂层。当涂层破损后,水的进入导致破损界面位置裸露出的微胶囊膨胀和破裂,而引发封装在其中的异氰酸酯发生聚合以填充划痕。类似地,CHEN 等^[29]将聚集诱导发光源(AIEgens)(如四苯乙烯)和 HDI 一起封装于微胶囊中,将其分散于涂层中设计出具有自主修复和自主报告功能的智能涂层。ATTAEI 等^[30]通过乳化法得到水包油(O/W)乳液,之后在油滴表面进行界面聚合,制备出了高效、耐热和化学稳定的异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)微胶囊,将其掺入环氧体系制备了自愈合涂层。除了异氰酸酯,桐油和亚麻籽油由于可以被空气氧化成交联膜而被用作另外一种不依靠催化剂的环保型愈合剂^[25,31]。KUMAR 等^[32]通过将含桐油的 PUF 微胶囊与底漆直接混合或将微胶囊镶嵌入两层底漆之间。研究发现,后一种方法可为涂层提供更好的自修复性能。

尽管依靠微胶囊实现涂层自愈合的想法提出已有 20 年的历史,但关于微胶囊在涂料中分散性的问题却鲜有报道。在实际的应用环境中,涂层中微胶囊的均匀分散性是决定涂层自愈合性能的一个关键性问题。因为微胶囊的团聚会导致部分区域的微胶囊含量不足,从而导致需要添加更多的微胶囊来实现涂层的有效愈合。然而,增加微胶囊的添加量不仅会增加成本,还会使涂层的物理或化学性质,如表面粗糙度、机械强度和粘附能力劣化。为解决微胶囊在涂层中的团聚现象,YU 等^[33]将磷酸油酸酯(OP)作为分散剂研究聚(脲醛)基微胶囊在环氧涂料中的分散性。研究发现,仅添加质量分数为 0.5% 的 OP 就可以保证微胶囊在环氧树脂中的良好分散。在自修复实验中,至少需要质量分数为 15% 的微胶囊才能对低碳钢提供有效的腐蚀防护;而当利用 OP 进行分散后,仅质量分数为 5% 的微胶囊就可以赋予环氧涂层优异的愈合效率。

回顾现有的基于愈合剂的自修复涂层,发现性能优异的自主修复性能很大程度上依赖于微胶囊的机械/化学性质、尺寸和数量之间的平衡。理想微胶囊的壳层应足够坚硬,以保持微胶囊的完整性和涂层强度,特别是由于此类涂层中的大多数反应性愈合剂都是液体。但微胶囊还必须足够脆以便其能够在变形时破碎^[34]。为了延长涂层自修复能力的保质期,微胶囊还需要在腐蚀性环境中对水、氧气和其他化学物质具有良好的抵抗力和稳定性。另外,为储存可聚合愈合剂而生产的微胶囊的尺寸大多在数十至数百微米范围内,这限制了其在薄的防腐涂层中的使用^[35]。重要的是,用于封装愈合剂或者催化剂的微胶囊或者微血管的制备过程太复杂繁琐,已成为制约这类自修复涂层广泛应用的关键因素。

1.3 智能自修复涂层

为提高装载缓蚀剂的纳米容器在涂层中的分散性,需要对其表面进行化学改性。在此过程中,开发了对特定环境具有响应性能的涂层——智能涂层。迄今为止,智能涂料在延长金属基材和设备寿命方面所表现出的多功能性极大地提高了防腐涂料的价值。常见刺激源有 pH、温度、压力、表面张力、离子强度、电场或磁场和光等^[26]。常见的智能涂层的制备方法是将具有刺激响应性能的功能性单体原位聚合到装载了小分子缓蚀剂的微/纳米容器上,并分散于涂层中。在特定的条件下,这些功能单体作出响应,对纳米容器表面孔洞的阻碍作用减弱,从而加速纳米容器中缓蚀剂的释放速率,进而抑制涂层破损处裸露出的金属的腐蚀过程(图 4)。由于金属基体上的阳极和阴极的腐蚀反应会引起局部的 pH 变化,所以 pH 响应涂层成为研究最多的一种。目前,pH 响应涂层研究较多的纳米容器主要包括纳米管、聚苯胺纳米纤维、三[双(2-乙基己基)磷酸]铈粒子、pH 敏感微胶囊等^[36]。基于 2-甲基咪唑和锌离子形成的沸石咪唑骨架(ZIF-7)在弱酸性条件下 ZIF-7 中配位键不稳定易被分解这一特点,设计了具有刺激反应特性的智能纳米载体。GUO 等^[37]通过配体交换方法制备了苯并三氮唑(BTA)质量分数为 30% 的 ZIF-7@BTA 纳米粒子。在 $\text{pH} \leq 2$ 的溶液中,ZIF-7@BTA 可以快速分解将 BTA 缓释出来,电化学实验表明,分散了 ZIF-7@BTA 纳米粒子的涂层可以有效抑制金属的腐蚀过程。在此基础上,设计了在碱性和酸性条件下均具有响应性能的纳米容器——中空介孔二氧化硅-BTA@沸石咪唑骨架-8(ZIF-8)。结果表明,添加了该纳米容器的涂层具有出色的防腐性能和优异的自修复能力^[38]。

目前,设计的 pH 响应涂层主要针对由盐酸调节的低 pH 的酸性环境或由氢氧化钠控制的高 pH 的碱性环境^[37-40]。因此,当 pH 仅在很小($\text{pH}=7\sim 4$)的范围内变化时,这类涂层优异的自愈合性能将变差,而这种情况经常存在于油气生产过程中的生产水(含有不同浓度的 CO_2)中。为解决这一问题,WANG 等^[36]将利用功能性单体甲基丙烯酸二甲氨基乙酯(DMAEMA)修饰的负载硫脲的中空介孔二氧化硅(PHMs)(硫脲@PHMs)分散在纤维素基涂层中,设计出基于 pH 响应机理的 CO_2 刺激响应的涂层。结果表明,一旦涂层发生局部缺陷,在不含 CO_2 的 NaCl 溶液中,PHMs 中封装的硫脲缓蚀剂能够缓慢释放到涂层缺陷处,对缺陷处的金属基体产生主动防腐作用。在含有 CO_2 的苛刻腐蚀环境中,由于纳米容器表面修饰的叔胺基团与溶液中的 CO_2

反应, 使纳米容器中的硫脲缓蚀剂的释放速率显著提高, 使涂层的主动防腐性能进一步提高。通过对智能纳米容器的设计, 可以得到基于不同刺激源响应的智能响应涂层, 从而适用于不同的应用环境。但目前设计的智能微纳米容器所负载的缓蚀剂含量都非常低。为了保证涂层的物理屏蔽能力, 智能微/纳米容器的添加量不能过高, 这类涂层对破损区域只具有单次修复性能, 且依靠缓蚀剂对破损部位裸露出的金属基体的吸附而实现自修复, 修复时间必然很短, 通常其对破损区域的有效保护时间 ≤ 7 d^[36-40]。

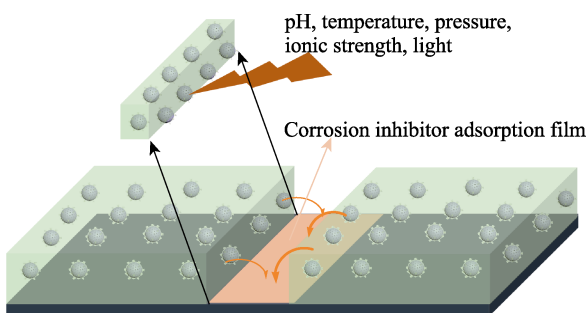


图 4 智能自修复涂层的修复机理图

Fig. 4 Repair mechanism diagram of intelligent self-healing coating

2 非自主修复涂层

非自主修复涂层主要依靠聚合物网络结构本身所特有的动态共价键和非共价键^[41], 因此, 从机理层面实现了对同一破损部位进行多次修复的可能(图 5)。

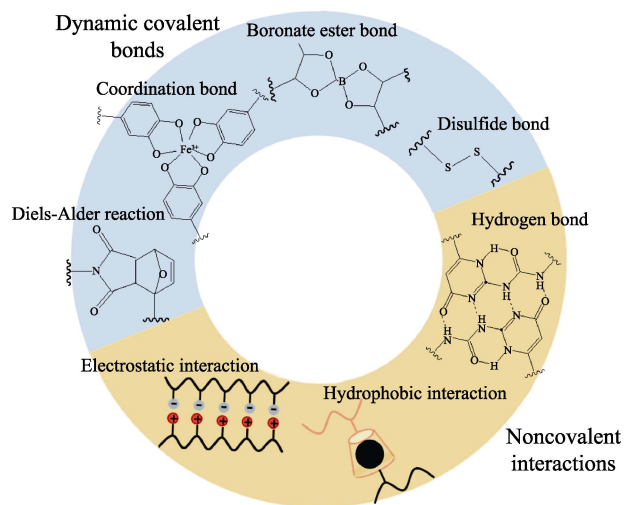


图 5 用于自修复聚合物的动态共价键和非共价相互作用^[41]
Fig. 5 Dynamic covalent bonds and non-covalent interactions for self-healing polymers^[41]

对于此类自愈合体系, 外界刺激至关重要, 可以为断裂键的重组提供所需的活化能。热和光是这

类涂层最常见的刺激因素, 常见的光刺激源包括紫外光、近红外 (NIR) 光和阳光, 现对其进行逐一介绍。

2.1 基于 Diels-Alder 可逆反应的自修复涂层

基于 Diels-Alder (DA) 环加成和热可逆的聚合物被报道之后, 研究人员进行了大量研究^[42-45]。URDL 等^[43]利用呋喃和马来酰亚胺基团间的 DA 反应设计了自愈合树脂。通过 DA 反应将多功能马来酰亚胺交联剂连接到三聚氰胺呋喃上, 得到 DA 化合物, 之后与甲醛进一步反应设计出自修复三聚氰胺树脂。研究表明, 该树脂于 120 °C 下 5 s 内即可完成修复。在大量基于 DA 反应的自愈合体系中, 随着研究的逐渐深入, 聚合物完成愈合所需的时间逐渐缩短, 但大都需要 120 °C 左右的高温才能完成愈合, 而对于大多数的防腐涂料而言, 此温度明显是不现实的^[43-45]。为了解决此类聚合物受到的诸如所需愈合温度高和愈合时间长的问题, WANG 等^[46]将硫醇-烯键引入到含有 DA 键的聚氨酯树脂中, 设计了被称为 PU-SH 体系的新颖紫外线固化的自修复聚氨酯涂层。所得的 PU-SH 涂层的愈合温度从聚氨酯涂层的 120 °C 降低至 90 °C。但大部分在环境中服役的涂层所处温度为环境温度, 这些依靠外界高温才能进行自修复的涂层一旦发生破损将失去自修复的能力, 基于环境温度即可实现自修复的涂层更具有应用价值。

2.2 基于二硫键的自修复涂层

基于芳香二硫键于室温下易于进行共价交联的机理, HONG 等^[47]以端羟基聚丁二烯、IPDI 和多巴胺四氢呋喃为单体, 通过两步聚合法合成了一种不借助任何催化剂或外部干预即可实现室温下自愈合的新型自修复聚合物聚脲-氨基甲酸酯。聚合物的断裂拉伸强度为 (0.19 ± 0.1) MPa。在没有任何外界刺激的条件, 将弹性体切开并放在一起于室温下进行自愈合实验, 其 6 h 后修复率高达 98.4%, 在 60 °C 下 30 min 修复率高达 90.0%。最关键的是, 聚合物的自愈合能力具有出色的耐水性, 在 60 和 25 °C 的水中, 其 2 h 的修复率分别为 98.1% 和 82.1%。鉴于含二硫键的聚合物具有加热自愈合能力, 以 IPDI 为单体合成出异氰酸根封端的预聚体, 其与羟乙基甲基丙烯酸酯反应, 设计了一系列二硫键含量不同的紫外光固化的聚氨酯丙烯酸树脂 (DSPUAs)。这些含二硫键的 DSPUAs 在紫外光照射下发生动态二硫交换反应, 表现出良好的自愈合性能。其修复率随着预聚物中二硫键含量的增加而提高。ZHAO 等^[49]将疏水改性和功能化的 Al_2O_3 纳米粒子沉积在含有二硫键的可紫外光固化聚氨酯丙烯酸树脂的表面

上,制备出超疏水的涂层。基于二硫化物的可逆交换作用,划伤涂层在加热条件下表现出优异的自愈合能力。研究表明,提高温度或二硫键含量可以显著改善涂层的自愈合性能。NEVEJANS 等^[50]研究发现,基于二硫键设计开发的自愈合材料在无任何外界刺激的情况下尽管表现出优异的修复率,但存在机械强度较低的问题。为获得机械性能优异的自愈合材料,LIU 等^[51]使用聚乙烯醇-接枝-聚 ϵ -己内酯来固化异氰酸酯封端的含二硫化物的聚氨酯来调节聚合物的机械强度和修复率。强氢键作用和适当的交联网络保证了聚合物良好的拉伸性能。同时,该体系中的动态二硫键和氢键也有利于其在中等温度下的自愈合性能。自愈合聚氨酯的最大杨氏模量为 112 MPa,韧性为 81 MJ/m³,24 h 修复率高达 94%。

2.3 基于可逆氢键的自修复涂层

除了基于二硫键实现室温自修复的涂层外,氢键自愈合材料因氢键的强取向性、饱和性、选择性及动态可逆性成为了研究热点。通过原材料的选择、分子结构的设计可得到不需要任何愈合剂、溶剂或其他刺激等外界帮助,在常温下便可实现自愈合的材料^[52]。LIU 等^[53]基于氢键愈合机理,以 2-氨基-4-羟基-6-甲基嘧啶 (UEP) 改性聚醚胺 400 (D400) 作为固化剂和环氧树脂 E51 进行反应,制备了具有高效自愈合特性的环氧涂层。应力-应变曲线表明,在 E51、D400 和 UEP 的物质的量比为 1 : 0.8 : 0.25 时,制备的涂层在室温下按压接触 5 min 后,其拉伸强度和修复率分别为(14.7±1.4) MPa 和 99.7%。LIU 等^[54]以二异氰酸酯 (IPDI、HDI)、不同相对分子质量 (500、1000 和 2000) 的聚碳酸酯二醇 (PCDL) 为单体,并引入化学改性的环三磷腈作为硬核合成一系列紫外线固化的自修复聚氨酯低聚物。合成的低聚物以刚性芳环作为硬核、长脂肪链作为柔性臂,表现出较高的机械强度。随着 PCDL 相对分子质量的降低,涂层表现出更高的硬度、拉伸强度和玻璃化转变温度。为了提高氢键可逆聚合物体系的机械强度,研究人员进行了大量的研究工作,研究发现,要保证自愈合体系在室温下能够自修复,聚合物链段必须具有足够的可流动性,而这必然有损材料的机械性能,所以在机械性能和愈合温度之间必然存在着相互之间的妥协^[55]。此外,研究人员使用小分子设计了基于氢键可逆反应的超分子自愈合材料^[56-58]。

2.4 基于光诱导的自修复涂层

基于光诱导的自修复涂层由于其环保的修复方法和出色的愈合性能而受到广泛关注。常见的紫外光敏感的自修复物质有肉桂酰基、香豆素、阳离子

光引发剂和葱等。WANG 等^[59]将香豆素引入到聚氨酯材料中合成了兼具优异机械性能和弹性的一系列香豆素基聚氨酯,其拉伸强度和断裂伸长率高达 27 MPa 和 890%。断裂后,该聚合物在紫外光下照射 40 min 即可实现自修复,其应变、应力和杨氏模量的最佳愈合效率分别为 84%、92% 和 94%。为解决工业应用对高强度、大延展性和多重响应的自愈合复合材料的需要,YANG 等^[60]以呋喃甲醛改性的聚多巴胺粒子 (F-PDAPs) 与马来酰亚胺封端的聚氨酯 (m-PU) 进行缩醛反应,制备了具有出色拉伸性能和延展性的多重响应自愈合复合材料。由于 F-PDAPs 具有良好的光热效应及 DA 键的存在,复合材料在近红外光 (修复率 91.83%) 和热引发 (修复率 92.54%) 条件下均表现出良好的愈合效率。通过在涂层中引入特殊的光响应单体,陆续报道了一系列近红外光响应^[61-63]、阳光响应等不同光种诱导引发的自修复涂层。

除以上 4 类非自主修复涂层外,还有基于热^[64]、离子键^[65]、配位键^[66]和硼酸酯键^[67]等的自修复涂层。如 JI 等^[67]以 1,4-苯二硼酸 (BDDBA)、*N*-羟甲基丙烯酰胺 (NAM) 和甲基丙烯酸二甲氨基乙酯 (DMAEMA) 为单体,通过一步法制备了基于硼酸酯键的自愈合水凝胶。水凝胶的断裂强度和断裂应变分别为 368 kPa 和 542%; 其在室温下 1 h 修复率为 91%,24 h 内修复率达到 100%。最近,URBAN 等^[68]报道了一种完全基于 Van Der Waals (VDW) 相互作用的“key-and-lock”商品自愈合共聚物。研究了不同比例的甲基丙烯酸甲酯 (MMA) 和丙烯酸正丁酯 (nBA) 共聚物,以了解聚合物结构对修复率的影响。实验数据和理论模型均表明,与交替、无规共聚物相比,具有 MMA 和 nBA 基的嵌段共聚物具有更好的自愈合能力。研究认为,链间“key-and-lock”相互作用能够产生黏弹性响应,促进了相邻链在分离时的自修复。这一发现表明,大分子的基本特征 (如链构象和纳米结构) 对于利用不同的分子间相互作用设计自愈合聚合物至关重要,从而揭示了纳米尺度下的分子运动和相分离对理解新的自愈合机理的重要意义。基于可逆共价键或者非共价键制备的部分涂层的修复率如表 1 所示。从表 1 数据可知,目前制备的自愈合涂层很难兼顾高机械强度、低温瞬时愈合的情况。

相对于直接向涂层中添加缓蚀剂、装载愈合剂或者催化剂的微胶囊或者微血管,以及基于不同刺激响应机理的智能涂层而言,将可逆的共价键或者非共价键引入到涂层中对于普及自修复涂层更具有实际意义。一方面是因为依靠可逆化学键将不受涂

层修复次数的限制, 另一方面则是相对于设计微米容器或者微胶囊, 其制备过程更为简单, 更具商业化应用的可能性。但众所周知, 聚合物链段的可逆交联需要聚合物链具有一定的流动性, 而此将影响聚合物的机械强度。为了保证聚合物的机械强度

利用外界补充能量去实现聚合物的自愈合性能将失去自愈合的意义。所以在现有研究的基础上, 设计开发只简单依靠环境条件(如室温、光照)即可实现自修复的具有高机械强度的自愈合涂层将是未来研究的方向。

表1 基于可逆共价键/非共价键涂层的修复率

Table 1 Self-healing efficiency of coatings based on reversible covalent bonds/non-covalent bonds

制备涂层单体	拉伸强度/MPa	修复效果	参考文献
异氰酸二异氰酸酯/7-环氧异吲哚-1,3(2H)-二酮/丙烯酸羟丙酯	3	120 °C、5 s 修复率 100%	[43]
聚四氢呋喃二醇/异氰酸二异氰酸酯/2,2'-二硫双乙醇	16	紫外光、40 s 修复率 88.9%	[48]
聚乙烯醇-接枝-聚ε-己内酯/4,4'-亚甲基二苯基二异氰酸酯/聚四亚甲基醚二醇/双(2-羟基乙基)二硫醚	19.8	90 °C、24 h 修复率 94%	[51]
环氧树脂 E51/聚醚胺 400/6-甲基异胞啶	14.7±1.4	室温、修复率 99.7%	[53]
糠胺/三乙胺/聚丙二醇 2000/异氰酸二异氰酸酯/1,4-丁二醇	37.11±1.89	120 °C、4 h 修复率 91.6%	[55]
2-氨基-4-羟基-6-甲基噻啶/4,4'-二异氰酸酯二环己基甲烷/聚碳酸酯二醇/甲基化β-环糊精	11.07	100 °C、36 h 修复率 92.3%	[56]
4,4'-亚甲基双(异氰酸苯酯)/聚丁二醇/香豆素	27	紫外光、40 min 修复率 92%	[59]
盐酸多巴胺/糠硫醇/异佛尔酮异氰酸酯/聚丙二醇/1,4-丁二醇	32.5	120 °C、2 h 修复率 92.54%	[60]
1,4-苯二硼酸/N-羟甲基丙烯酰胺/甲基丙烯酸二甲氨基乙酯	0.368	室温、1 h 修复率 91%	[67]
甲基丙烯酸甲酯/丙烯酸正丁酯	4.6	室温、14 h 修复率 100%	[68]

3 结束语与展望

在各种防腐措施中, 有机涂层是应用最广泛的一种, 其成本占有防腐支出的 2/3, 因此, 赋予有机涂层以自修复的能力来延长其服役寿命具有重要的经济价值和现实意义。同时随着国家对环境保护重视程度的不断提高, 油性涂层必将被水性涂层或者不含溶剂的热熔涂层所取代。但目前国内研究较多的自愈合有机涂层多为油性涂层, 而对水性涂层或者热熔涂层的研究较少, 而水性涂层研究较少的主要原因是目前大多数的水性涂层防腐性能较差。

因此, 未来在自愈合涂层的开发过程中需重点考虑以下几个方面: (1) 将水性涂料或者热熔涂料作为研究对象, 赋予其自修复的能力, 考虑到绿色缓蚀剂的快速发展, 基于缓蚀剂的自修复涂层具有广泛应用的可能性, 可将缓蚀剂加入这类环保涂料中进行研究, 但需要解决缓蚀剂与涂层的相容性以及涂层中的有效迁移问题; (2) 为了保证涂层在服役环境下的自修复能力, 需要设计出在环境温度下或者自然光照射下即可对其物理屏蔽性能进行修复的涂层, 很多涂层的应用环境是水下环境, 因此开发出水下环境中即可实现瞬时自修复的涂层更具有应用价值; (3) 任何自愈合涂层都存在着最终需要被替换的情况, 而如何解决其降解问题将有助于缓解环境压力, 故可以考虑在进行非自主修复涂层的设计中, 引入生物材料, 设计出生物材料自修复

涂层, 不但可以解决涂层的降解问题, 而且有助于替换部分的化石材料, 缓解能源危机问题。

参考文献:

- [1] ZHAO Z Y, BAI P K, MISRA R D K, *et al.* AlSi10Mg alloy nanocomposites reinforced with aluminum-coated graphene: Selective laser melting, interfacial microstructure and property analysis[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2019, 792: 203-214.
- [2] LI X G, ZHANG D W, LIU Z Y, *et al.* Materials science: Share corrosion data[J]. *Nature*, 2015, 527: 441-442.
- [3] HOU B R, LI X G, MA X M, *et al.* The cost of corrosion in China[J/OL]. *npj Materials Degradation*, 2017. <https://doi.org/10.1038/s41529-017-0005-2>.
- [4] BOUMEZGAN O, SURIANO R, FEDEL M, *et al.* Self-healing epoxy coatings with microencapsulated ionic PDMS oligomers for corrosion protection based on supramolecular acid-base interactions[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2022, 162: 106558.
- [5] WHITE S R, SOTTOS N R, GEUBELLE P H, *et al.* Autonomic healing of polymer composites[J]. *Nature*, 2001, 409: 794-797.
- [6] ZHANG F, JU P F, PAN M Q, *et al.* Self-healing mechanisms in smart protective coatings: A review[J]. *Corrosion Science*, 2018, 144: 74-88.
- [7] GHAFARI A, YOUSEFPOUR M, SHANAGHI A. Corrosion protection determine of ZrO₂/AA7057 nanocomposite coating with inhibitor using a mathematical ranking methods[J]. *Applied Surface Science*, 2019, 465: 427-439.
- [8] WIERZBICKA E, VAGHEFINAZARI B, LAMAKA S V, *et al.* Flash-PEO as an alternative to chromate conversion coatings for corrosion protection of Mg alloy[J]. *Corrosion Science*, 2021, 180: 109189.
- [9] HUNG H M, LINH D K, CHINH N T, *et al.* Improvement of the corrosion protection of polypyrrole coating for CT3 mild steel with 10-camporsulfonic acid and molybdate as inhibitor dopants[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2019, 131: 407-416.
- [10] SAFFARZADE P, AMADEH A A, AGAHI N. Study of tribological and friction behavior of magnesium phosphate coating and

- comparison with traditional zinc phosphate coating under dry and lubricated conditions[J]. *Tribology International*, 2020, 144: 106122.
- [11] LIU Y W, ZHOU X R, LYON S B, *et al.* An organic coating pigmented with strontium aluminium polyphosphate for corrosion protection of zinc alloy coated steel[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2017, 102(Part A): 29-36.
- [12] EMAD S G R, MORSCH S, HASHIMOTO T, *et al.* Leaching from coatings pigmented with strontium aluminium polyphosphate inhibitor pigment-evidence for a cluster-percolation model[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2019, 137: 105340.
- [13] LIU D, HAN E H, SONG Y W, *et al.* Enhancing the self-healing property by adding the synergetic corrosion inhibitors of Na₃PO₄ and 2-mercaptobenzothiazole into the coating of Mg alloy[J]. *Electrochimica Acta*, 2019, 323: 134796.
- [14] CHEN Y, LU X P, LAMAKA S V, *et al.* Active protection of Mg alloy by composite PEO coating loaded with corrosion inhibitors[J]. *Applied Surface Science*, 2020, 504: 144462.
- [15] DENG Y J, CHEN J P, ZHANG X M, *et al.* Preparation of water-dispersible corrosion inhibitors for composite lacquer coatings with excellent properties[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2019, 127: 276-285.
- [16] EMAD S G R, ZHOU X R, MORSCH S, *et al.* How pigment volume concentration (PVC) and particle connectivity affect leaching of corrosion inhibitive species from coatings[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2019, 134: 360-372.
- [17] HARB S V, TRENTIN A, DE SOUZA T A C, *et al.* Effective corrosion protection by eco-friendly self-healing PMMA-cerium oxide coatings[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 383: 123219.
- [18] VISSER P, TERRY H, MOL J M C. On the importance of irreversibility of corrosion inhibitors for active coating protection of AA2024-T3[J]. *Corrosion Science*, 2018, 140: 272-285.
- [19] CHENG M, LI F T, WANG Z K, *et al.* New valve-free organosilica nanocapsule for active anticorrosion of polymer coatings[J]. *Composites Part B: Engineering*, 2021, 224: 109185.
- [20] LI C Y, GAO L, FAN X L, *et al.* *In vitro* degradation and cytocompatibility of a low temperature *in-situ* grown self-healing Mg-Al LDH coating on MAO-coated magnesium alloy AZ31[J]. *Bioactive Materials*, 2020, 5(2): 364-376.
- [21] ZHAO L D, TANG B, TANG P X, *et al.* Chitosan/sulfobutylether- β -cyclodextrin nanoparticles for ibuprofen delivery: A potential nanoformulation of novel kinase inhibitor[J]. *Journal of Pharmaceutical Sciences*, 2019, 109(2): 1-9.
- [22] CUI J, LI X Q, PEI Z Q, *et al.* A long-term stable and environmental friendly self-healing coating with polyaniline/sodium alginate microcapsule structure for corrosion protection of water-delivery pipelines[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 358: 379-388.
- [23] DUAN S, DOU B J, LIN X Z, *et al.* Influence of active nanofiller ZIF-8 metal-organic framework (MOF) by microemulsion method on anticorrosion of epoxy coatings[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2021, 624: 126836.
- [24] GHORBANI M, EBRAHIMNEZHAD-KHALJIRI H, ESLAMI-FARSANI R, *et al.* The synergic effect of microcapsules and titanium nanoparticles on the self-healing and self-lubricating epoxy coatings: A dual smart application[J]. *Surfaces and Interfaces*, 2021, 23: 100998.
- [25] LI K K, LIU Z J, WANG C J, *et al.* Preparation of smart coatings with self-healing and anti-wear properties by embedding PU-fly ash absorbing linseed oil microcapsules[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2020, 145: 105668.
- [26] CUI G, BI Z X, WANG S H, *et al.* A comprehensive review on smart anti-corrosive coatings[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2020, 148: 105821.
- [27] TOOHEY K S, SOTTOS N R, WHITE S R. Characterization of microvascular-based self-healing coatings[J]. *Experimental Mechanics*, 2009, 49(5): 707-717.
- [28] YANG S, WANG J, MAO W Y, *et al.* pH-responsive zeolitic imidazole framework nanoparticles with high active inhibitor content for self-healing anticorrosion coatings[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2018, 555: 18-26.
- [29] CHEN S S, HAN T, ZHAO Y, *et al.* A facile strategy to prepare smart coatings with autonomous self-healing and self-reporting functions[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2019, 12(4): 4870-4877.
- [30] 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.
- [31] SUN J Y, WANG Y M, LI N, *et al.* Tribological and anticorrosion behavior of self-healing coating containing nanocapsules[J]. *Tribology International*, 2019, 136: 332-341.
- [32] KUMAR A, STEPHENSON L D, MURRAY J N. Self-healing coatings for steel[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2006, 55(3): 244-253.
- [33] 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.
- [34] MA Y X, ZHANG Y R, LIU J T, *et al.* GO-modified double-walled polyurea microcapsules/epoxy composites for marine anticorrosive self-healing coating[J]. *Materials & Design*, 2020, 189: 108547.
- [35] TEZEL Ö, ÇİGİL A B, KAHRAMAN M V. Design and development of self-healing coating based on thiol-epoxy reactions[J]. *Reactive and Functional Polymers*, 2019, 142(9): 69-76.
- [36] WANG J X, TANG J L, ZHANG H L, *et al.* A CO₂-responsive anti-corrosion ethyl cellulose coating based on the pH-response mechanism[J]. *Corrosion Science*, 2021, 180: 109194.
- [37] GUO Y G, WANG J, ZHANG D W, *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.
- [38] ZHOU C L, LI Z, LI J, *et al.* Epoxy composite coating with excellent anticorrosion and self-healing performances based on multifunctional zeolitic imidazole framework derived nanocontainers[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 385: 123835.
- [39] XIONG P, JIA Z J, ZHOU W H, *et al.* Osteogenic and pH stimuli-responsive self-healing coating on biomedical Mg-1Ca alloy[J]. *Acta Biomaterialia*, 2019, 92: 336-350.
- [40] XIONG P, YAN J L, WANG P, *et al.* A pH-sensitive self-healing coating for biodegradable magnesium implants[J]. *Acta Biomaterialia*, 2019, 98: 160-173.
- [41] ZHAI L, NARKAR A, AHN K. Self-healing polymers with nanomaterials and nanostructures[J]. *Nano Today*, 2020, 30: 100826.
- [42] SHAHIDZADEH M, VARKANEH Z K, RAMEZANZADEH B, *et al.* Self-healing dual cured polyurethane elastomeric coatings prepared by orthogonal reactions[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2020, 140: 105503.
- [43] URDL K, WEISS S, CHRISTÖFL P, *et al.* Diels-Alder modified self-healing melamine resin[J]. *European Polymer Journal*, 2020, 127: 109601.
- [44] WANG Z Y, YANG H T, FAIRBANKS B D, *et al.* Fast self-healing engineered by UV-curable polyurethane contained Diels-Alder structure[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2019, 131: 131-136.
- [45] AIZPURUA J, MARTIN L, FORMOSO E, *et al.* One pot stimuli-responsive linear waterborne polyurethanes *via* Diels-Alder reaction[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2019, 130: 31-43.
- [46] WANG Z Y, LIANG H B, YANG H T, *et al.* UV-curable self-healing polyurethane coating based on thiol-ene and Diels-Alder double click reactions[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2019, 137: 105282.
- [47] HONG J U, LEE T H, OH D, *et al.* Scratch-healable automotive clearcoats based on disulfide polyacrylate urethane networks[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2021, 161: 106472.
- [48] ZHAO D L, LIU S S, WU Y F, *et al.* Self-healing UV light-curable resins containing disulfide group: Synthesis and application in UV coatings[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2019, 133: 289-298.