

两亲型 Janus 片的制备及提升水性涂料防护性能

冯 军¹, 张馨予¹, 张琳林^{1,2*}, 王 飞³, 孙大吟⁴, 王 娜^{1,2*}

(1. 沈阳化工大学 辽宁省特种功能材料合成与制备重点实验室, 辽宁 沈阳 110142; 2. 沈阳化工大学 沈阳市新型功能涂层材料重点实验室, 辽宁 沈阳 110142; 3. 辽宁顺风新材料科技有限公司, 辽宁 沈阳 110142; 4. 清华大学 化学工程系, 北京 110084)

摘要: 利用 3-氨丙基三乙氧基硅烷 (APTMS) 和苯基三乙氧基硅烷 (PTES) 提供亲水性—NH₂ 和疏水性苯基 (—Ph), 采用水包油乳液界面诱导相分离的溶胶-凝胶一步法制备了两亲型 Janus 片 (α -Janus- β)。将 α -Janus- β 作为功能填料加入到水性环氧树脂 (WEP) 中, 制备了 α -Janus- β /WEP 复合涂层。通过 FTIR、Zeta 电位、SEM 和 EDS 对 Janus 片进行了表征, 采用水、油乳化性能测试评价了 Janus 片的两亲性; 通过盐雾耐腐蚀、电化学和水接触角测试, 考察了 APTMS 和 PTES 质量比对 α -Janus- β /WEP 复合涂层防护性能的影响。结果表明, APTMS、PTES 质量分别为 0.40、0.20 g 时制备的 α_4 -Janus- β_2 具有最佳的各项性能; α_4 -Janus- β_2 含量为 WEP 质量的 3% 时制备的复合涂层 3% α_4 -Janus- β_2 /WEP 疏水性、耐腐蚀性等防护性能最佳, 水接触角为 90°, 电化学阻抗在 30 d 后仍可达到 $3.70 \times 10^7 \Omega \cdot \text{cm}^2$, 经过 60 d 盐雾测试后仍具有防护能力。 α_4 -Janus- β_2 在 WEP 内分散性良好, 疏水侧自取向构筑阻隔保护层, 显著提升了 WEP 涂层的疏水性、耐腐蚀性等防护性能。

关键词: 两亲性 Janus 片; 水性环氧涂料; 功能填料; 疏水性能; 耐腐蚀性能; 建筑用化学品

中图分类号: TQ637 文献标识码: A 文章编号: 1003-5214 (2025) 04-0918-11

Amphiphilic Janus sheets for improving protective performance of water-based coating

FENG Jun¹, ZHANG Xinyu¹, ZHANG Linlin^{1,2*}, WANG Fei³, SUN Dayin⁴, WANG Na^{1,2*}

(1. Liaoning Provincial Key Laboratory for Preparation and Application of Special Functional Materials, Shenyang University of Chemical Technology, Shenyang 110142, Liaoning, China; 2. Shenyang Key Laboratory for New Functional Coating Materials, Shenyang University of Chemical Technology, Shenyang 110142, Liaoning, China; 3. Liaoning Shunfeng New Material Technology Co., Ltd., Shenyang 110142, Liaoning, China; 4. Department of Chemical Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Abstract: Amphiphilic Janus sheets (α -Janus- β) were synthesized from one-step sol-gel reaction via interface-induced phase separation of oil-in-water emulsion with 3-aminopropyltriethoxysilane (APTMS) providing hydrophilic amino groups (—NH₂) and phenyltriethoxysilane (PTES) providing hydrophobic phenyl (—Ph), and added as functional filler to water-based epoxy resin (WEP) to obtain α -Janus- β /WEP composite coatings, which were then characterized by FTIR, Zeta potential, SEM and EDS. The amphiphilicity of the Janus sheets was evaluated via analysis on their emulsification performance in water and oil. The effects of the mass ratio of APTMS to PETS on the protective properties of α -Janus- β /WEP composite coatings were analyzed by salt spray corrosion resistance, electrochemical and water contact angle tests. The results showed that α_4 -Janus- β_2 prepared from 0.40 g APTMS and 0.20 g PETS displayed the best properties. The 3% α_4 -Janus- β_2 /WEP composite coating having α_4 -Janus- β_2 accounting for 3% of the mass of WEP, exhibited the best protection properties such as hydrophobicity and corrosion resistance,

收稿日期: 2024-02-23; 定用日期: 2024-03-29; DOI: 10.13550/j.jxhg.20240154

基金项目: 国家自然科学基金项目 (52203271); 2021 年辽宁省“揭榜挂帅”科技攻关项目 (2021JH1/10400091); 中国-西班牙材料联合实验室项目 (2022JH2/10700005); 辽宁省科技厅应用基础研究计划项目 (2023JH2/101300229)

作者简介: 冯 军 (1998—), 男, 硕士生, E-mail: 15940415582@163.com. 联系人: 张琳林 (1992—), 女, 讲师, E-mail: zhanglinlin@syuct.edu.cn; 王 娜 (1977—), 女, 教授, E-mail: iamwangna@syuct.edu.cn.

with the water contact angle of 90° , and the electrochemical impedance still reaching $3.70 \times 10^7 \Omega \cdot \text{cm}^2$ after 30 d. In addition, the composite coating remained protection property after 60 d of salt spray testing. α_4 -Janus- β_2 displayed good dispersion in WEP, and the hydrophobic side was self-oriented to build a protective barrier layer, which significantly improved the hydrophobicity and corrosion resistance of WEP coating.

Key words: amphiphilic Janus sheets; water-based epoxy coating; functional fillers; hydrophobic properties; corrosion resistance; building chemicals

随着《中国制造 2025》战略的实施和国家环保政策日益趋严, 开发水性涂料来达到绿色环保的目的势在必行^[1-3]。水性环氧树脂 (WEP) 涂料具有良好的施工适应性和操作性^[4-5], 但在水性化过程中引入的大量亲水基团和链段增加了涂层与水的润湿性, 并且在涂层固化过程中水分不断挥发会在内部形成微孔, 对涂层的耐水性、耐化学性和表面性能产生负面影响^[6-8]。

近年来, 一些研究通过功能材料的填充来消除涂层内部缺陷, 从而提高水性涂层的防护性能^[9-14]。本课题组利用改性氧化石墨烯、层状双氢氧化物 (LDH) 等填料提升了水性涂料的防腐性能^[15-16]。片层状填料通过填补树脂固化引起的微裂纹, 可提高涂层致密性, 并且形成“迷宫效应”, 延长腐蚀介质的渗透路径, 增强涂层的防护性能^[17-19]。高的直径/厚度比是片层状填料的显著优势, 但也使其在涂料中倾向于聚集堆叠, 分散性变差。相比之下, Janus 颗粒应用在涂层领域具有独特优势。1992 年, 诺贝尔奖获得者 DE GENNES^[20]介绍了 Janus 颗粒, 用来指代分区明显且不同分区具有不同特性 (亲疏水性、光学性质、电磁性质等) 的不对称颗粒^[21]。两亲性 Janus 颗粒可解决填料在水性涂料中的分散问题, 还可利用颗粒的控制聚集来制造具有所需润湿性能的功能表面, 提高涂层性能^[22-25]。

本文拟以乳液界面为模板, 利用 3-氨丙基三乙氧基硅烷 (APTMS) 和苯基三乙氧基硅烷 (PTES) 分别提供亲水性氨基基团 ($-\text{NH}_2$) 和疏水性苯基基团 ($-\text{Ph}$), 通过诱导相分离溶胶-凝胶法来合成两侧分别带有 $-\text{NH}_2$ 和 $-\text{Ph}$ 的两亲性 Janus 介孔片 (α -Janus- β)。将 α -Janus- β 作为功能填料掺杂至 WEP 涂料中, 制备 Janus/WEP 复合涂层, 旨在解决填料在水性涂料中的分散问题, 并利用两侧官能团的自发取向形成疏水阻隔界面, 从而提高 WEP 涂层疏水性、耐腐蚀性等防护性能。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

正硅酸乙酯 (TEOS)、氨水 (质量分数 25%)、

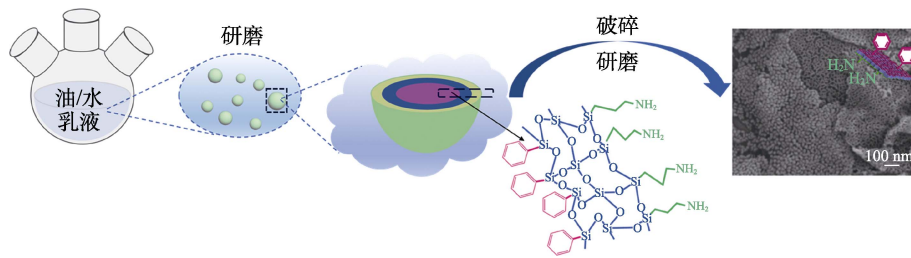
FeCl_3 、 FeSO_4 、十六烷基三甲基溴化铵 (CTAB)、NaOH、甲苯、罗丹明-B (RhB)、无水乙醇 (EtOH), 分析纯, 天津市大茂化学试剂厂; APTMS、PTES, 分析纯, 上海麦克林生化科技股份有限公司; 柠檬酸钠, 分析纯, 天津市恒兴化学试剂制造有限公司; WEP (Epikote3520-WY-55A, 环氧当量 50 g/mol)、水性环氧树脂固化剂 (Epikure 5-W-52, 固化胺值 280), 美国 Hexion 公司; 去离子水, 自制。

Gemini SEM 300 型发射扫描电子显微镜 (SEM), 德国 Carl Zeiss 公司; Nicolet iS 50 型傅里叶变换红外光谱仪 (FTIR), 美国 Thermo Fisher Scientific 公司; Nanolink SZ 901 型 Zeta 电位与粒度分析仪, 珠海真理仪器公司; CX 33 型光学显微镜, 日本 Olympus 公司; JY-82C 型接触角测试仪, 承德鼎盛科技技术有限公司; PGSTAT302N 型电化学工作站, 瑞士万通中国有限公司; FJ-200 型高速剪切乳化机, 上海沪析仪器有限公司; Kudu X1000 型比表面积与孔隙率分析仪 (BET), 北京奥比德电子技术有限公司。

1.2 方法

1.2.1 α -Janus- β 的制备

将 0.25 g CTAB 溶解在 50 mL 去离子水中, 用氨水将其 pH 调至 10。将 1.00 g TEOS、0.40 g APTMS、0.20 g PTES 和 20.00 g 甲苯混合均匀, 再与上述水溶液混合, 并使用高速剪切乳化机在转速 10000 r/min 下进行剪切乳化 5 min。得到的乳液置于 100 mL 三口烧瓶中, 在 70°C 、搅拌转速 450 r/min 的条件下反应 12 h, 得到的产物使用无水乙醇和去离子水分别洗涤 3 次, 在 -60°C 下冷冻干燥 24 h 后研磨得到 Janus 颗粒, 记为 α_4 -Janus- β_2 , 其中用 α 与 β 分别代表 APTMS 与 PTES, 下角标 4 和 2 分别代表两者的质量关系 (即 0.40 和 0.20 g)。按照上述方法, 固定 PETS 的质量为 0.20 或 0 g, 调整两种硅烷偶联剂 APTMS 和 PTES 的质量比, 合成了一系列不同亲/疏水性的 Janus 颗粒, 分别记为 α_0 -Janus- β_2 、 α_1 -Janus- β_2 、 α_2 -Janus- β_2 、 α_8 -Janus- β_2 和 α_4 -Janus- β_0 。 α -Janus- β 的制备过程示意图如图 1 所示。

图 1 α -Janus- β 的制备过程示意图Fig. 1 Schematic diagram of preparation process of α -Janus- β

1.2.2 α -Janus- β 颗粒分区标记

将 N_2 通入 100 mL NaOH 水溶液 (5 mol/L) 30 min, 向其中加入 10 mL $FeCl_3$ 水溶液 (1 mol/L) 和 11 mL $FeSO_4$ 水溶液 (0.5 mol/L), 室温搅拌 1 h, 升温到 90 °C 再搅拌 1 h, 加入 100 mL 柠檬酸钠水溶液 (0.3 mol/L), 继续搅拌 30 min。然后降温、过滤, 滤饼产物用无水乙醇和去离子水各洗涤 3 次, 最终得到带负电的 Fe_3O_4 纳米颗粒 (Fe_3O_4 NPs)。将 0.10 g α_4 -Janus- β_2 颗粒分散在 20 mL 去离子水中, 加入 Fe_3O_4 NPs 水分散液 (质量浓度 0.01 g/L) 超声 30 min, 静置 30 min 后过滤并用去离子水洗涤 3 次, 得到吸附有 Fe_3O_4 NPs 的 α_4 -Janus- β_2 颗粒。

1.2.3 Janus/WEP 复合涂层的制备

将 20.00 g WEP、0.60 g α_4 -Janus- β_2 超声分散在 4 mL 去离子水中, 将两者使用台式分散机搅拌混合 30 min, 向其中加入 8.00 g 水性环氧树脂固化剂, 使用台式分散机继续搅拌 30 min, 得到分散均匀的 Janus/WEP 复合涂料乳液。使用喷气式喷枪 (压力 0.3 MPa) 将 Janus/WEP 复合涂料喷涂在碳钢钢片 (50 mm×50 mm×2 mm) 上, 固化 72 h 得到 Janus/WEP 复合涂层, 记为 α_4 -Janus- β_2 /WEP 或 3% α_4 -Janus- β_2 /WEP, 其中, 3% 为 α_4 -Janus- β_2 的含量 (以 WEP 的质量计, 下同)。

其他涂层样品制备方法同上, 根据加入 Janus 颗粒的不同 (含量均为 3%), 分别将复合涂层记为 α_0 -Janus- β_2 /WEP、 α_1 -Janus- β_2 /WEP、 α_2 -Janus- β_2 、 α_4 -Janus- β_2 /WEP、 α_8 -Janus- β_2 /WEP 和 α_4 -Janus- β_0 /WEP。

根据加入 Janus 颗粒含量 ($x\%$) 不同, 分别将复合涂层 $x\%$ α_4 -Janus- β_2 /WEP 记为 0% α_4 -Janus- β_2 /WEP (不加 Janus 颗粒的 WEP 涂层)、1% α_4 -Janus- β_2 /WEP、5% α_4 -Janus- β_2 /WEP。进行涂层的电化学阻抗谱测试及盐雾测试使用的涂层厚度均为 (80±10) μ m。

1.3 表征方法与性能测试

SEM 测试: 将样品分散在无水乙醇中配成质量浓度为 1.0 g/L 后滴至硅片 (或铝片) 上, 60 °C 真空干燥后贴在导电胶上, 使用真空溅射仪对样品进行铂喷金电镀, 在 5 kV 的加速电压下观察样品。EDS

测试: Mapping 模式扫描样品。FTIR 测试: 采用溴化钾压片法对样品进行测试, 波数范围 4000~400 cm^{-1} 。BET 测试: 对粉末样品进行 N_2 吸附-脱附测试, 比表面积使用 Brunauer-Emmett-Teller (BET) 模型进行计算。Zeta 电位测试: 样品配制成质量浓度为 1.0 g/L 的水分散液, 粒径测试范围 0.3~3000 nm, Zeta 电位测试范围 -80~80 mV。乳化性能测试: 将制备好的 Janus 颗粒取 0.025 g 分散在 5 mL 去离子水中, 与 10 mL 甲苯混合, 然后将其加入到 20 mL 玻璃样品瓶中, 经过 10 min 剪切乳化后静置 1 h 观察。光学显微镜测试: 在 10×40 倍下观察乳液样品。水接触角测试: 将制备的 Janus 片干燥研磨成粉末, 用罗丹明 B 对去离子水染色, 将染色后的去离子水滴落在粉末样品表面。

1.3.1 电化学阻抗谱测试

使用电化学工作站进行电化学阻抗谱测试, 在开路电位下以测试频率 $1.0 \times 10^{-2} \sim 1.0 \times 10^{-5}$ Hz 进行测试, 使用三电极电解池进行测试, 其中采用饱和甘汞电极作为参比电极, 采用铂电极作为辅助电极, 在质量分数 3.5% 的 NaCl 溶液浸泡条件下进行测试, 并使用 ZSimpWin 阻抗分析软件拟合电化学阻抗谱测试结果。

1.3.2 盐雾测试

使用中性盐雾测试箱进行盐雾腐蚀测试, 实验测试温度为 37 °C, 使用质量分数为 5% 的 NaCl 水溶液, 进行周期性的测试。

2 结果与讨论

2.1 α_4 -Janus- β_2 的表征

2.1.1 FTIR 分析

图 2 为 α_4 -Janus- β_2 及原材料的 FTIR 谱图。

从图 2 可以看出, α_4 -Janus- β_2 在 3410 cm^{-1} 处的吸收峰与 AMPTS 中 $-NH_2$ 的吸收峰位置基本一致; 在 1590 和 1450 cm^{-1} 处的吸收峰为苯环骨架振动; 796 和 697 cm^{-1} 处为苯环上 C—H 的面外弯曲振动吸收峰, PTES 与 α_4 -Janus- β_2 在相同位置出现特征峰; 2920 和 2860 cm^{-1} 处为 $-CH_3$ 和 $-CH_2-$ 的特征峰; 1390 cm^{-1} 处为 C—H 的面内弯曲振动吸收峰,

1090 cm^{-1} 处为 Si—O—Si 键的特征吸收峰。结果表明, 成功制备了含有一 NH_2 和一 Ph 的 α_4 -Janus- β_2 。

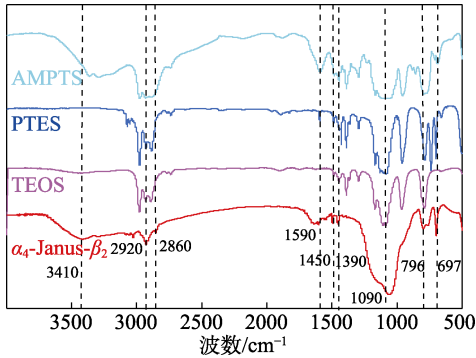


图 2 α_4 -Janus- β_2 及原材料的 FTIR 谱图
Fig. 2 FTIR spectra of α_4 -Janus- β_2 and raw materials

2.1.2 SEM 和 EDS 分析

图 3 为 α_4 -Janus- β_2 的 SEM 图。

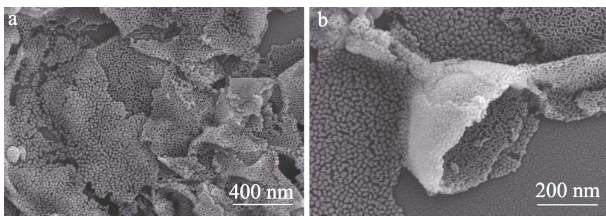


图 3 α_4 -Janus- β_2 在不同放大倍数下的 SEM 图
Fig. 3 SEM images of α_4 -Janus- β_2 at different magnifications

从图 3 可见, α_4 -Janus- β_2 是带孔的片状结构, 整体为一种半封闭的网格状结构, 且这种片状材料两侧表面形貌存在明显的分区, 一侧粗糙凹陷, 另一侧粗糙凸起, 符合 Janus 材料各项异性的特点。影响填料润湿性能的因素主要有两个: 填料的亲/疏水性和表面结构的粗糙度, 而粗糙度又可“增强”填料的固有润湿性能, 使其更加亲水/疏水^[26-27]。

使用中性和碱性条件下表面显负电的 Fe_3O_4 NPs 标记 Janus 两侧的分区分, 可明确两侧官能团种类。 Fe_3O_4 NPs 会通过静电吸附作用与 Janus 片表面显正电的一 NH_2 吸附在一起, 进而实现对一 NH_2 进行标记, 从而可进一步确定 α_4 -Janus- β_2 两侧的各相异性。图 4 为 Fe_3O_4 NPs 标记 α_4 -Janus- β_2 的 EDS 图。

从图 4 可以看出, Janus 片上两侧的 Si 元素分布均匀, 其中粗糙凸起朝上的一侧由于带有一 NH_2 吸附了更多的 Fe_3O_4 NPs, Fe 元素分布明显; 而图中标注白色轮廓区域为 Janus 片的另一侧朝上, 由于带有一 Ph 不能吸附 Fe_3O_4 NPs, 基本检测不到 Fe 元素分布, 这说明成功制备了两侧具有明显分区、凹陷侧和凸起侧分别接枝一 Ph 和一 NH_2 的 α_4 -Janus- β_2 Janus 介孔片。结果表明, 利用乳液界面作为 Janus

环境可成功诱导 SiO_2 前驱体的自组装, 通过合理选择表面活性剂和前驱体的组合, 使前驱体在乳液界面处发生水解反应, 并形成两亲性 SiO_2 壳层^[28]。两亲性可增强填料在水性涂料中的界面相容性, 片状结构可增强涂层内部的阻隔效应, 疏水表面与带孔结构可增加表面疏水性, 从而提升涂层的长期防护性能。

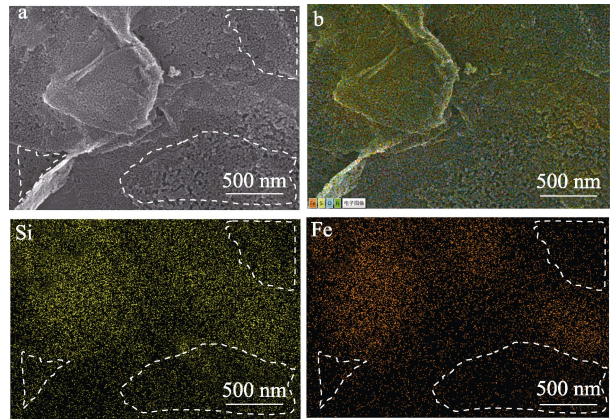


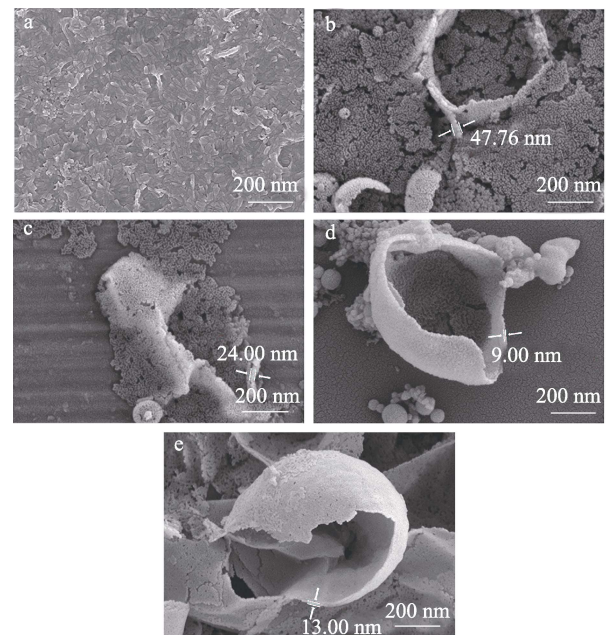
图 4 Fe_3O_4 NPs 标记 α_4 -Janus- β_2 的 SEM 图 (a)、EDS 图 (b) 和表面 Si、Fe 元素分布图

Fig. 4 SEM image (a), EDS spectrum (b) and surface Si and Fe distribution of α_4 -Janus- β_2 marked with Fe_3O_4 NPs

2.2 α -Janus- β 的两亲性调控分析

2.2.1 形貌分析

图 5 为系列 Janus 片的 SEM 图。



a— α_0 -Janus- β_2 ; b— α_1 -Janus- β_2 ; c— α_2 -Janus- β_2 ; d— α_8 -Janus- β_2 ; e— α_4 -Janus- β_0

图 5 系列 Janus 片的 SEM 图
Fig. 5 SEM images of series of Janus sheets

从图 5 可见, 当制备 Janus 颗粒过程中仅添加 PTES 时, 形成的 α_0 -Janus- β_2 片层状结构不明显, 并且没有明显的粗糙孔道 (图 5a); 加入 APTMS 后, α_1 -Janus- β_2 (图 5b) 和 α_2 -Janus- β_2 (图 5c) 呈现出有介孔的片层状结构, 并随着 APTMS 用量的增加, 片两侧出现越来越明显的分区现象; 继续增加 APTMS 的用量, α_8 -Janus- β_2 片的厚度明显变薄, 孔变小, 表面粗糙程度降低, 表面形貌分区程度逐渐降低 (图 5d); 当只添加 APTMS 时, α_4 -Janus- β_0 片两侧表面都变得更光滑 (图 5e)。结果表明, 调整 PTES 和 APTMS 的质量比会直接影响 Janus 片的形貌。

图 6 为 α_4 -Janus- β_2 和 α_4 -Janus- β_0 的 N_2 吸附-脱附等温线和孔径分布曲线。

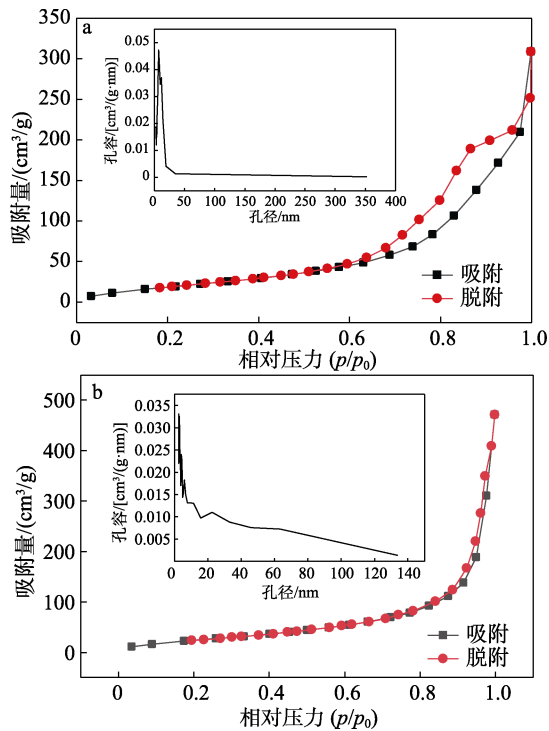


图 6 α_4 -Janus- β_2 (a) 和 α_4 -Janus- β_0 (b) 的 N_2 吸附-脱附等温线和孔径分布曲线
Fig. 6 Nitrogen adsorption-desorption isotherms and pore size distribution curves of α_4 -Janus- β_2 (a) and α_4 -Janus- β_0 (b)

从图 6 可见, α_4 -Janus- β_2 和 α_4 -Janus- β_0 的 N_2 吸附-脱附等温线均为 II 型滞后环, 表明 Janus 片存在中孔, 当 PTES 用量从 0.20 g 减至 0 g 时, Janus 片的比表面积从 α_4 -Janus- β_2 的 $101.3 \text{ m}^2/\text{g}$ 降至 α_4 -Janus- β_0 的 $83.7 \text{ m}^2/\text{g}$, 平均孔半径从 7.72 nm 降至 4.54 nm, Janus 片的粗糙度下降, 这与 SEM 结果一致。

2.2.2 Zeta 电位分析

图 7 为系列 Janus 片的 Zeta 电位测试结果。

从图 7 可见, 随着 APTMS 用量的增多, Janus 片的 Zeta 电位逐渐增大。这是因为, APTMS 用量的增多, 导致 Janus 颗粒上 $-NH_2$ 数量增加。说明通过调整反应过程中两种硅烷偶联剂的添加质量比会引起 Janus 片两侧基团数量上的变化, 进一步对 Janus 片的 Zeta 电位产生影响。

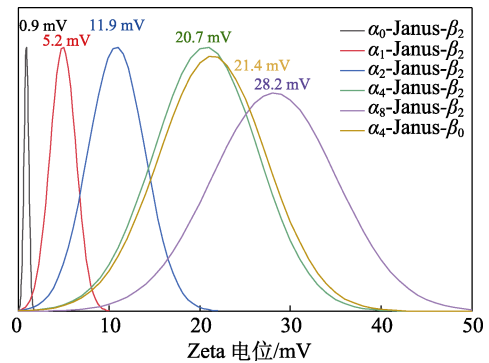
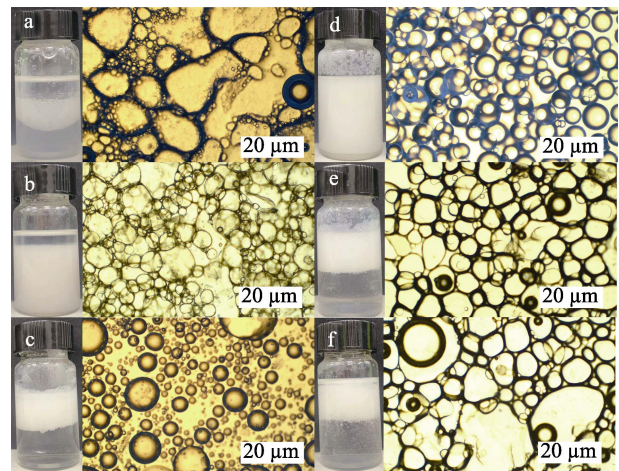


图 7 不同 Janus 片的 Zeta 电位
Fig. 7 Zeta potential of different Janus sheets

2.2.3 乳化性能和水接触角分析

图 8 为 Janus 片的乳化测试结果。



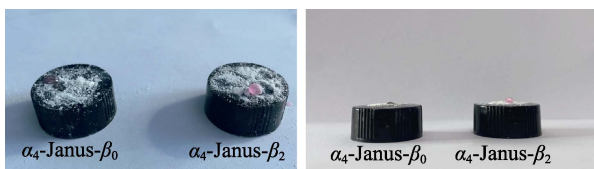
a— α_0 -Janus- β_2 ; b— α_1 -Janus- β_2 ; c— α_2 -Janus- β_2 ; d— α_4 -Janus- β_2 ; e— α_8 -Janus- β_2 ; f— α_4 -Janus- β_0

图 8 Janus 片的乳化测试结果
Fig. 8 Emulsification test results of Janus sheets

从图 8 可见, 当加入表现为完全疏水性质的 α_0 -Janus- β_2 时, 体系倾向于形成 W/O 乳液, 并且乳液不稳定, 在光学显微镜下观察到形成的乳液在短时间内迅速破乳形成粒径较大的乳液液滴 (图 8a); 当 APTMS 用量增加时, $-NH_2$ 相应增加, 此时两亲型 α_1 -Janus- β_2 仍更倾向亲油特性, 所以体系形成的仍是 W/O 乳液 (图 8b), 不同的是, 由于 Janus 片的两亲性增强, 此时形成的乳液更加稳定, 乳液液滴尺寸更小; 当 APTMS 用量进一步增加后, 两亲性 α_2 -Janus- β_2 、 α_4 -Janus- β_2 和 α_8 -Janus- β_2 倾向于在

体系中形成 O/W 乳液(图 8c~e),其中, α_4 -Janus- β_2 乳化形成的乳液液滴尺寸更均匀且更稳定(图 8d)。当未添加 PTES 时, α_4 -Janus- β_0 不存在一Ph, 其乳化能力减弱, 体系形成的 O/W 乳液液滴粒径不均匀, 并且出现破乳现象(图 8f)。

图 9 为 α_4 -Janus- β_2 和 α_4 -Janus- β_0 干燥粉末的水接触角测试实物图。



a—俯视图; b—侧视图

图 9 Janus 片粉末的水接触角测试照片

Fig. 9 Photos of water contact angle tests of Janus sheets

从图 9 可见, 滴落的水滴可快速润湿和渗透至

α_4 -Janus- β_0 颗粒粉末表面, 而水滴在 α_4 -Janus- β_2 颗粒粉末表面仍保持完整的半球形。这是由于, 两亲性 Janus 颗粒表面的疏水侧增加了 Janus 片的疏水性, 有效提高了水接触角。

2.3 Janus/WEP 复合涂层的性能分析

2.3.1 耐腐蚀性能分析

图 10 为 Janus/WEP 复合涂层盐雾测试结果。

从图 10 可见, 盐雾测试时间 7 d 时, 除 α_4 -Janus- β_2 /WEP 外, 其他涂层均开始出现轻微的气泡和腐蚀锈点; 30 d 时, 出现气泡和锈点的涂层腐蚀程度加剧, 表面开始出现大量腐蚀点, 部分涂层出现锈穿的现象, 而 α_4 -Janus- β_2 /WEP 仍保持完整状态, 没有观察到明显腐蚀现象; 60 d 后, 大多数涂层表面腐蚀严重, 基本被腐蚀锈点占据或被腐蚀离子完全穿透丧失防护能力, 而 α_4 -Janus- β_2 /WEP 涂层表面仍完整, 没有产生腐蚀锈点, 展现了良好的耐腐蚀能力。

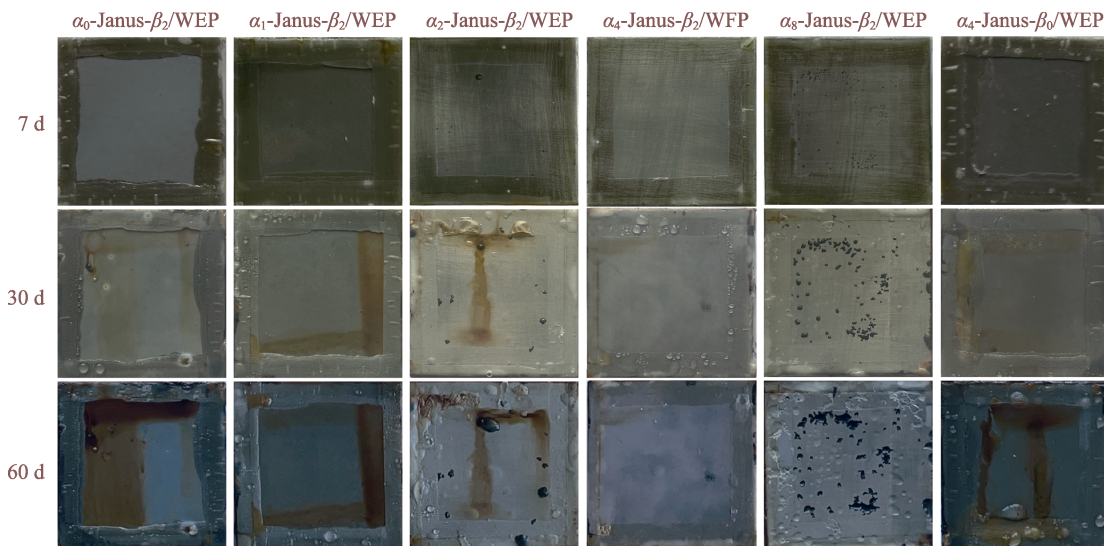


图 10 Janus/WEP 复合涂层盐雾测试结果

Fig. 10 Salt spray test results of Janus/WEP composite coatings

以耐腐蚀性最佳的 α_4 -Janus- β_2 /WEP 为参比, 当涂层中加入的填料是更亲水的 Janus 片 (α_8 -Janus- β_2 和 α_4 -Janus- β_0) 时, 由于涂层内亲水基团的大量增加, 涂层的耐水性不足, 在盐雾测试过程中吸收过量盐水导致最终形成大面积多点点位的膨胀腐蚀, 乃至胀破, 最终涂层彻底被破坏; 当加入的填料是更倾向疏水的 Janus 片 (α_2 -Janus- β_2 、 α_1 -Janus- β_2 和 α_0 -Janus- β_2), 此时由于填料的疏水性与 WEP 的水性体系相容性欠佳, 填料更容易在涂层内发生团聚堆叠, 从而在内部形成更多极性通道和孔隙, 导致涂层在实际的盐雾测试中发生集中性的点状腐蚀。结果表明, Janus 片填料两亲性的改变直接影响 Janus/WEP 复合涂层的耐腐蚀行为, 由完全疏水和完全亲水填料制备的涂层腐蚀现象比其他涂层更严

重, 这验证了两亲型 Janus 片具有更好的提高涂层耐腐蚀能力。

图 11 为不同 α_4 -Janus- β_2 含量制备的 Janus/WEP 复合涂层盐雾测试结果。

从图 11 可以看出, 盐雾测试 7 d 时, 未添加填料的 WEP 涂层 (0% α_4 -Janus- β_2 /WEP) 出现轻微腐蚀锈点; 1% α_4 -Janus- β_2 /WEP 和 3% α_4 -Janus- β_2 /WEP 仍保持完整状态, 未出现明显腐蚀现象, 而 5% α_4 -Janus- β_2 /WEP 表面出现大量微小的腐蚀点; 30 d 时, 0% α_4 -Janus- β_2 /WEP 表面锈点明显增多, 1% α_4 -Janus- β_2 /WEP 表面也开始出现较多的腐蚀点, 5% α_4 -Janus- β_2 /WEP 表面的腐蚀面积增大, 涂层基本失去了防护能力, 而 3% α_4 -Janus- β_2 /WEP 未出现明显的腐蚀锈点; 60 d 时, 3% α_4 -Janus- β_2 /WEP 表面仍

保持完整, 没有出现明显的被腐蚀现象。这是因为, 在 0% α_4 -Janus- β_2 /WEP 和 1% α_4 -Janus- β_2 /WEP 中, 没有或过少纳米填料的加入无法在涂层内部形成完整的屏障结构, 对侵入的腐蚀离子无法形成有效的抵御; 而在 5% α_4 -Janus- β_2 /WEP 中, 过多纳米颗粒的添加造成了涂层内部大量团聚堆叠, 使涂层内部形成众多孔洞和通道, 导致涂层被快速腐蚀破坏。由此可见, 两亲型 Janus 片的适量添加有利于 WEP 涂层有效防御腐蚀介质侵入, 在涂层内形成阻隔作用。结果表明, 3% α_4 -Janus- β_2 /WEP 具有最佳的耐腐蚀性能。

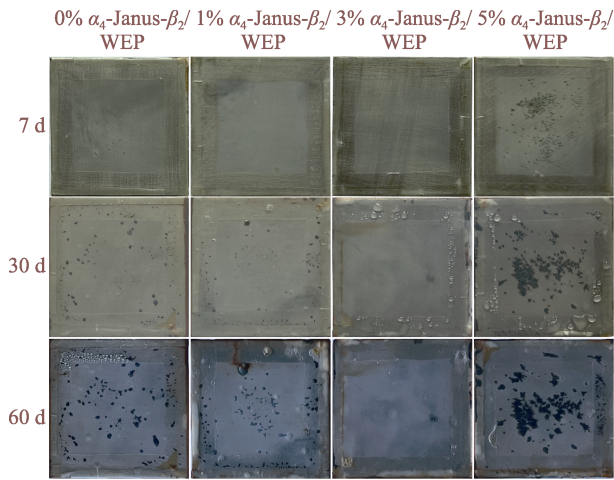


图 11 $x\%$ α_4 -Janus- β_2 /WEP 盐雾测试结果

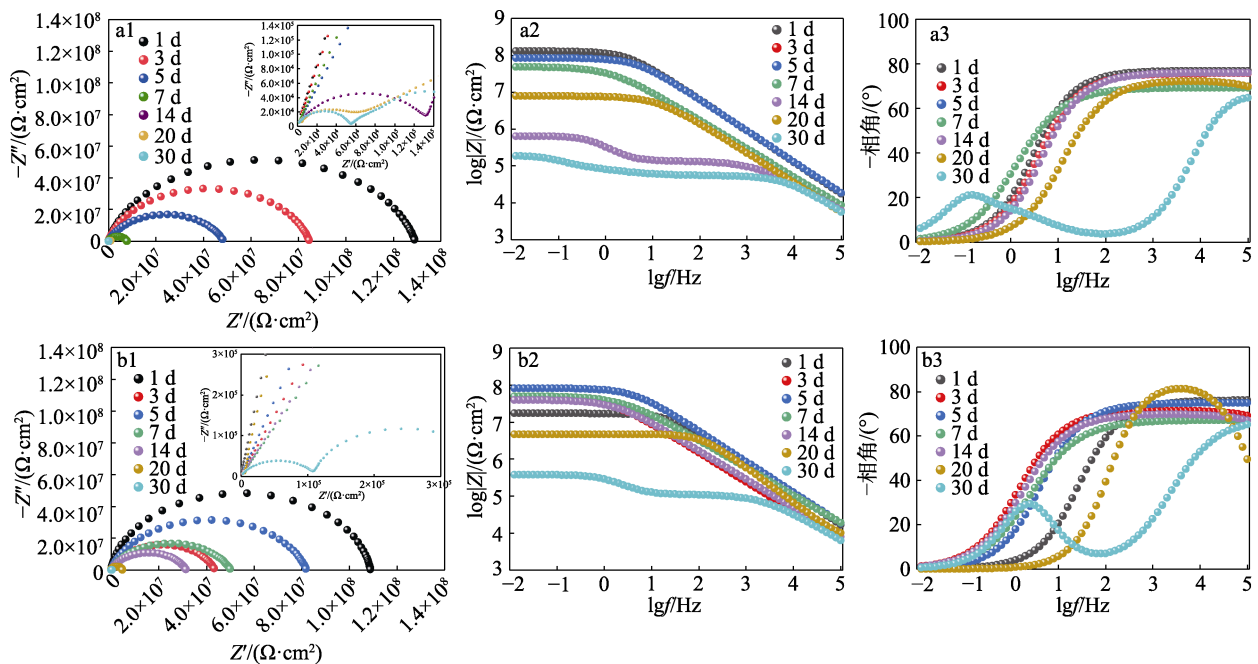
Fig. 11 Salt spray test results of $x\%$ α_4 -Janus- β_2 /WEP

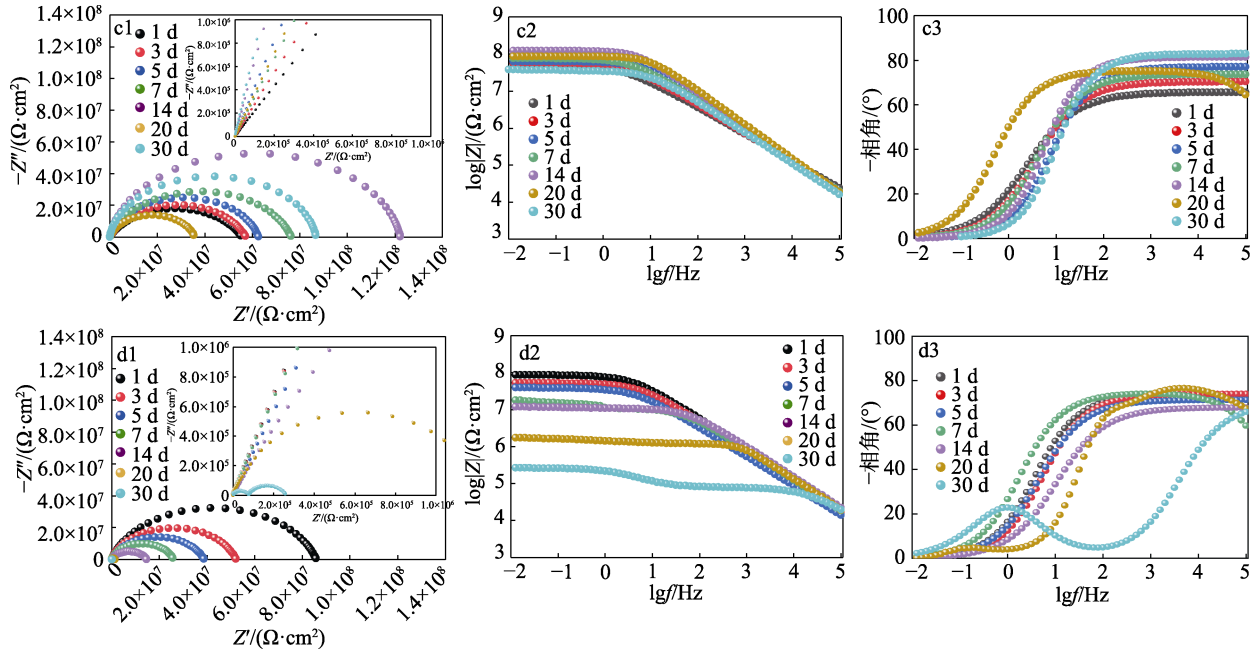
2.3.2 电化学分析

图 12 为 $x\%$ α_4 -Janus- β_2 /WEP 的电化学阻抗测试的 Nyquist、Bode 和相角在 45° 的断点频率 (FB) 图。Nyquist 图中电容抗弧越大, Bode 图中最低频

率 (0.01 Hz) 处的阻抗值 [Z(0.01)] 越高, 涂层的耐腐蚀性能越好, 电容抗弧的变化则代表腐蚀离子、氧气和水等腐蚀因素对涂层的破坏趋势。从图 12 可以看出, 0% α_4 -Janus- β_2 /WEP 在测试开始时由于致密的表面结构而具有最大的电容抗弧半径 (图 12a1), 而在测试初期, 电容抗弧就迅速减小, 表明涂层被侵蚀; 0% α_4 -Janus- β_2 /WEP 的 Z(0.01) 从第 1 d 的 $1.29 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 降至第 30 d 的 $1.89 \times 10^5 \Omega \cdot \text{cm}^2$ (图 12a2), 表明涂层的防腐能力随着腐蚀离子的侵入而减弱。1% α_4 -Janus- β_2 /WEP (图 12b1) 和 5% α_4 -Janus- β_2 /WEP (图 12d1) 的电容抗弧均在 30 d 的测试中期发生明显的收缩现象, 此后发生了严重腐蚀, 表明添加两亲型 α_4 -Janus- β_2 的复合涂层很大程度上抑制了电容抗弧的收缩; 1% α_4 -Janus- β_2 /WEP (图 12b2) 和 5% α_4 -Janus- β_2 /WEP (图 12d2) 的 Z(0.01) 分别从第 1 d 的 8.10×10^7 和 $8.60 \times 10^7 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 降至第 30 d 的 3.70×10^5 和 $2.60 \times 10^5 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 。而 3% α_4 -Janus- β_2 /WEP 的电容抗弧收缩被有效控制在一定范围内 (图 12c1), 涂层在经过 30 d 的测试周期后, Z(0.01) 仍高达 $3.70 \times 10^7 \Omega \cdot \text{cm}^2$ (图 12c2)。

复合涂层电化学测试结果中 FB 反映了涂层在 NaCl 溶液浸泡过程中的孔隙率和微观分层面积。FB 越大, 涂层孔隙率越大及被腐蚀剥离的面积越多。在 30 d 测试周期内, 0% α_4 -Janus- β_2 /WEP (图 12a3)、1% α_4 -Janus- β_2 /WEP (图 12b3) 和 5% α_4 -Janus- β_2 /WEP (图 12d3) 的 FB 逐渐增大, 而 3% α_4 -Janus- β_2 /WEP (图 12c3) 的 FB 发生小幅度变化后在一定范围内稳定。





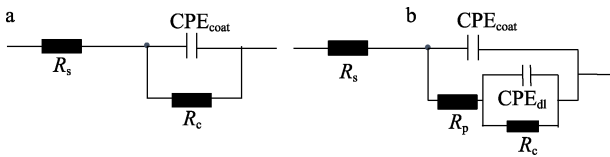
a1~a3—0% α_4 -Janus- β_2 /WEP; b1~b3—1% α_4 -Janus- β_2 /WEP; c1~c3—3% α_4 -Janus- β_2 /WEP; d1~d3—5% α_4 -Janus- β_2 /WEP

图 12 $x\%$ α_4 -Janus- β_2 /WEP 的 Nyquist (a1~d1)、Bode (a2~d2) 和 FB (a3~d3) 图

Fig. 12 Nyquist (a1~d1), Bode (a2~d2) and FB (a3~d3) diagrams of $x\%$ α_4 -Janus- β_2 /WEP

电化学测试结果表明, 两亲型 α_4 -Janus- β_2 的加入可提升 WEP 涂层的耐腐蚀性能, 3% α_4 -Janus- β_2 /WEP 表现出最佳的长期耐腐蚀性能。

图 13 为复合涂层等效电路模型。



a—浸泡初期; b—浸泡一段时间后

图 13 复合涂层等效电路模型

Fig. 13 Equivalent circuit model of composite coating

利用等效电路模型, 通过 ZSimpWin 对电化学阻抗数据基准进行拟合, 得到溶液电阻 (R_s)、孔隙电阻 (R_p)、电荷转移电阻 (R_c)、涂层恒相元件 (CPE_{coat}) 和双层恒相元件 (CPE_{dl}) 等, 表示阴极反应在低碳钢涂层界面中的扩散路径。在浸泡初期, 外部的腐蚀介质没有穿过涂层, 涂层具有良好的防护能力, 涂层的防腐机制如图 13a 所示; 随着浸泡时间的增加, 涂层被破坏, 腐蚀介质穿过涂层到达碳钢基底表面, 此时涂层的腐蚀机制如图 13b 所示。

一般来说, 涂层的 CPE_{coat} 的大小与涂层的阻隔性有关, 因为水的介电常数要高于涂层, 随着电解池内的电解液逐渐渗透到涂层内部, 涂层 CPE_{coat} 会逐渐变大; R_c 的变化趋势与 CPE_{coat} 相反, 腐蚀介质的侵入会导致 R_c 随着浸泡时间的增加而降低。图 14 为 $x\%$ α_4 -Janus- β_2 /WEP 浸泡在 NaCl 溶液中不同时间的 R_c 和 CPE_{coat} 。

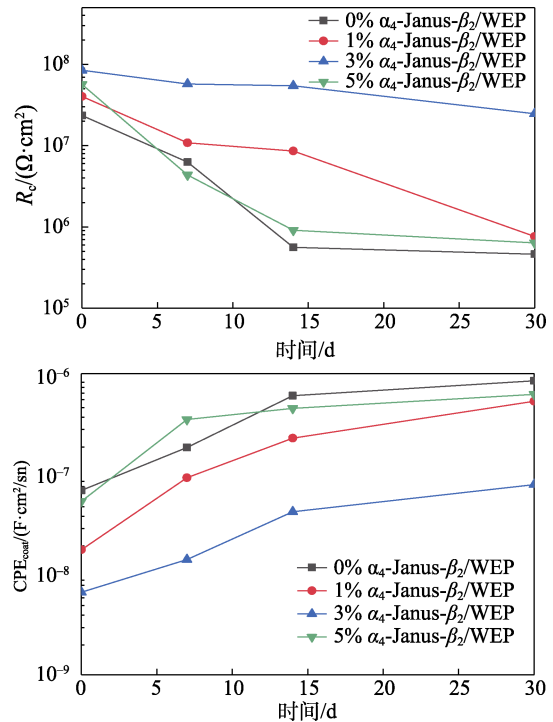


图 14 复合涂层浸泡在 NaCl 水溶液中不同时间的 R_c (a) 和 CPE_{coat} (b)

Fig. 14 R_c (a) and CPE_{coat} (b) of coatings soaked in NaCl aqueous solution at different times

从图 14 可以看出, 在 30 d 的浸泡周期后, 纯 WEP 涂层 (0% α_4 -Janus- β_2 /WEP) 的 R_c 从 $4.35 \times 10^7 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 降至 $5.65 \times 10^5 \Omega \cdot \text{cm}^2$, 1% α_4 -Janus- β_2 /WEP 和 5% α_4 -Janus- β_2 /WEP 的 R_c 也均表现出类似的趋势, 但 3% α_4 -Janus- β_2 /WEP 的 R_c 较为稳定。另外, 涂层

的 CPE_{coat} 表现出与 R_c 完全相反的趋势。结果表明, 两亲型 Janus 片的适量加入可有效提升涂层对腐蚀介质的抵抗作用, 从而抑制涂层内部的腐蚀反应。

2.3.3 水接触角分析

图 15 为部分涂层的水接触角测试结果。

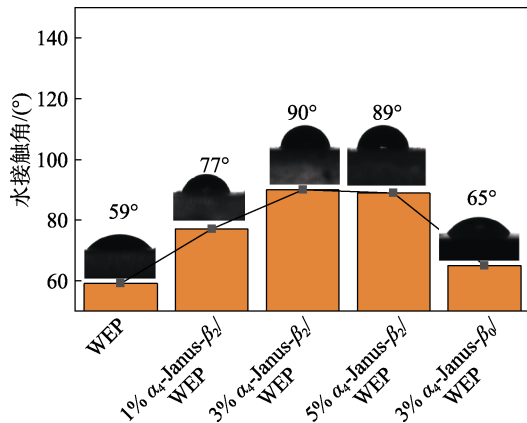


图 15 涂层的水接触角

Fig. 15 Water contact angle of the coatings

从图 15 可以看出, 0% α_4 -Janus- β_2 /WEP (即 WEP) 水接触角仅为 59°; 当加入 α_4 -Janus- β_2 填料后, Janus/WEP 复合涂层水接触角明显增大, 其中, 3% α_4 -Janus- β_2 /WEP 的水接触角增至 90°, 亲水性减弱, 疏水性增强; 而 3% α_4 -Janus- β_0 /WEP 的水接触角仅达到 65°, 说明 Janus 片上的一 Ph 有利于提升涂层水接触角。此结果与涂层耐腐蚀性能测试结果基本一致, 说明以两亲型 Janus 片为填料可增大 WEP 涂层的疏水性, 从而增强耐水能力, 提升防护性能。这归因于两亲型 Janus 片在涂层内部主动向表层聚集, 并且由于带有一 Ph 的一侧朝向涂层表层界面, 从而提升涂层整体疏水性。

2.3.4 附着力分析

图 16 为 $x\%$ α_4 -Janus- β_2 /WEP 的附着力测试结果。

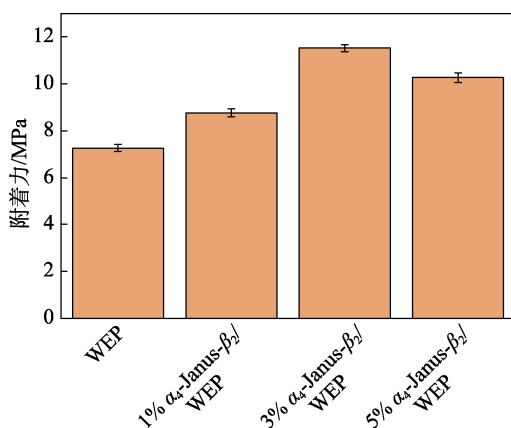


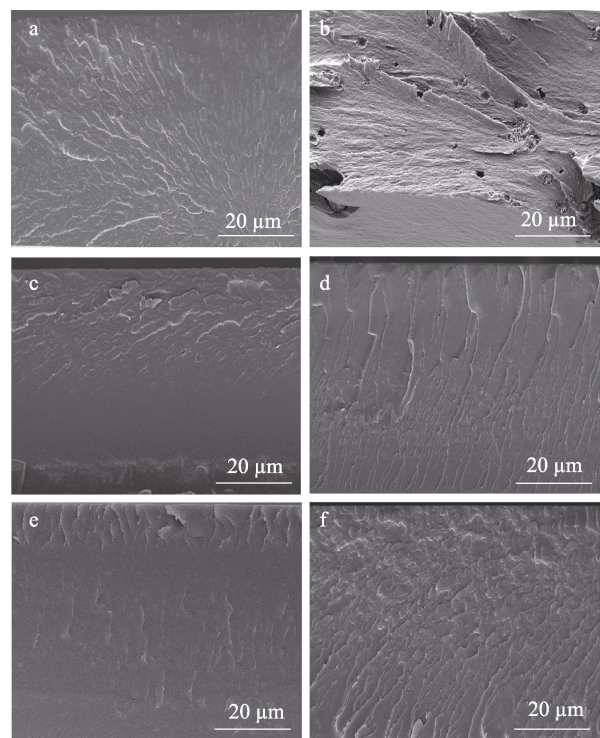
图 16 $x\%$ α_4 -Janus- β_2 /WEP 的附着力

Fig. 16 Adhesion of $x\%$ α_4 -Janus- β_2 /WEP

从图 16 可以看出, WEP 的附着力为 7.5 MPa, 1% α_4 -Janus- β_2 /WEP 的附着力提高至 9.0 MPa。这是因为, α_4 -Janus- β_2 的加入填补了 WEP 涂层内部存在的缺陷和固化过程中产生的缝隙, 增强了涂层整体的黏结性, 从而增大了涂层的附着力; 3% α_4 -Janus- β_2 /WEP 的附着力进一步增大至 11.7 MPa; 而 5% α_4 -Janus- β_2 /WEP 的附着力降至 10.8 MPa。结果表明, 适量 α_4 -Janus- β_2 的添加在涂层内具有良好分散性, 且 Janus 片能吸收固化时产生的应力, 从而提高涂层的附着力。

2.3.5 形貌分析

一般来说, 填料对涂层的屏障效果取决于其自身的形貌特征及其在涂层内部的分散状态。图 17 为部分涂层的截面 SEM 图。



a—0% α_4 -Janus- β_2 /WEP; b— α_0 -Janus- β_2 /WEP; c— α_4 -Janus- β_0 /WEP; d—3% α_4 -Janus- β_2 /WEP; e—1% α_4 -Janus- β_2 /WEP; f—5% α_4 -Janus- β_2 /WEP

图 17 部分 Janus/WEP 复合涂层的截面 SEM 图

Fig. 17 Cross-sectional SEM images of Janus/WEP composite coatings

从图 17 可以看出, 0% α_4 -Janus- β_2 /WEP 截面出现大量团聚结块及缺陷 (图 17a), 这是由环氧树脂与固化剂混合时产生的气泡和水分挥发过程中内部固化不均匀造成的^[29]; α_0 -Janus- β_2 /WEP 内部发生严重团聚 (图 17b), 这是由于加入的 α_0 -Janus- β_2 仅带有疏水性基团, 导致填料在水性涂层内部相容性较差, 树脂固化后内部缺陷增加, 从而影响涂层防护性能; α_4 -Janus- β_0 /WEP 截面的孔隙

被微纳尺寸的片状材料填充, 但仍存在局部团聚现象(图 17c); 与加入其他填料的涂层相比, $x\%$ α_4 -Janus- β_2 /WEP 的孔隙被有效填充, 断面上有许多密集的“河状”线条, 粗糙度有所增加(图 17d~f), 表明塑性变形已发生^[30-31]。此外, $x\%$ α_4 -Janus- β_2 /WEP 上层区域有片层状聚集的结构特征, 这是因为, 在树脂固化的过程中, Janus 片由于密度小自主向表层迁移, 从而导致填料在上部聚集。而 1% α_4 -Janus- β_2 /WEP 的阻隔效应及表层聚集现象均有所减弱(图 17e); 5% α_4 -Janus- β_2 /WEP 的填料分散性

受到一定程度的影响, 出现了结块现象, 从而阻碍涂层孔隙的填充; 3% α_4 -Janus- β_2 /WEP 具有最优异的耐腐蚀效果。

综上, 推测两亲型 α -Janus- β (α -Janus- β) 作为填料可改善 WEP 涂层防护性能, 机理如图 18 所示。两亲型 Janus 片提高了填料与水性涂层界面的相容性, 减少了涂层的内部缺陷, 同时有利于消耗断裂能^[32], 一定程度上强化了涂层防护作用; 两亲型 Janus 上疏水性—Ph 朝向界面, 减少了涂层的亲水浸润性, 起到有效阻隔作用并延长了腐蚀路径。

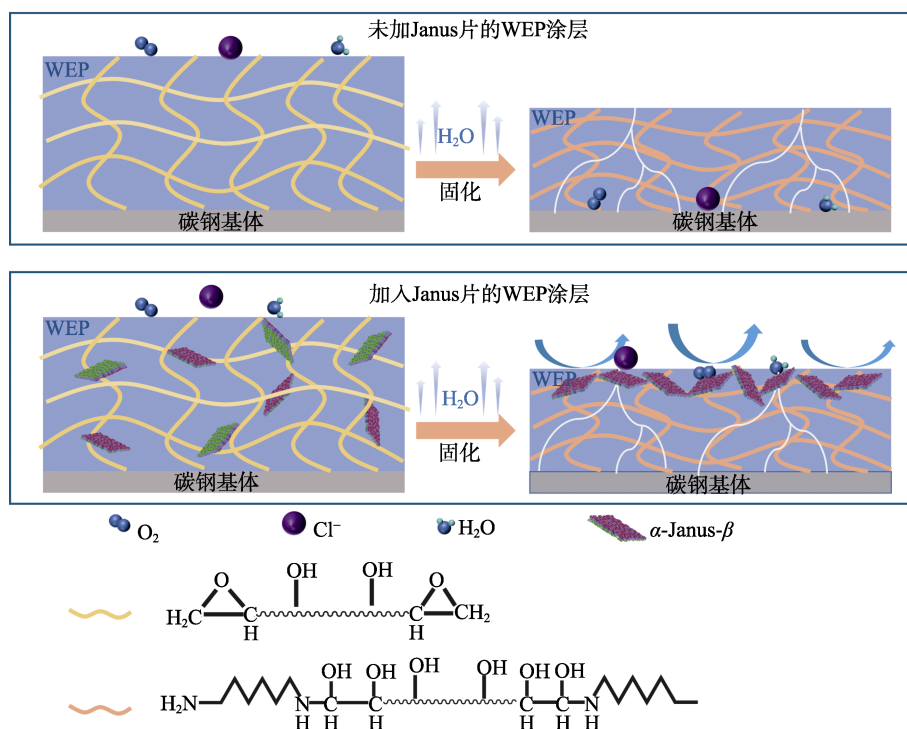


图 18 两亲型 α -Janus- β 提升 WEP 涂层防护性能的作用机理示意图

Fig. 18 Schematic diagram of mechanism of amphiphilic α -Janus- β improving barrier property of WEP coating

3 结论

合成了两侧分别带有亲水性—NH₂ 和疏水性—Ph 的两亲型 Janus 片, 将其作为填料应用于增强 WEP 涂层的防护性能。

(1) 通过改变 APTMS 和 PETS 的质量比, 调节 α -Janus- β 两侧的亲水性—NH₂ 和疏水性—Ph 数量, 制备了一系列不同亲/疏水性的 α -Janus- β 片, APTMS 和 PETS 的质量分别为 0.40 和 0.20 g 制备的 α_4 -Janus- β_2 具有最佳的各项性能。

(2) 当 α_4 -Janus- β_2 含量为 WEP 质量的 3% 时, 制备的复合涂层 3% α_4 -Janus- β_2 /WEP 具有最佳的耐腐蚀性, 水接触角为 90°, 电化学阻抗在 30 d 电化学测试周期后仍可达到 $3.70 \times 10^7 \Omega \cdot \text{cm}^2$, 经过 60 d 盐雾测试后涂层仍具有防护能力。

(3) 两亲型 Janus 片的亲水端解决了填料在水性涂料中的分散性, 减少了涂层内部缺陷, 而疏水端自取向构筑阻隔保护层, 增强了涂层耐腐蚀性能, 作为填料在水性涂料中具有多功能提升涂层防护性能的优势。

本文提出的两亲型 Janus 片设计思路为高性能水性涂料的开发提供了新思路。

参考文献:

- [1] HUANG X Q (黄小庆), YANG J J (杨建军), CHEN C J (陈春骏), *et al.* Research progress on functional epoxy-based anti-corrosion coatings[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2023, 40(8): 1625-1635.
- [2] YAN J (严瑾). Research progress of waterborne epoxy resin[J]. *Chemical Engineering Design Communications (化工设计通讯)*, 2023, 49(12): 37-38.
- [3] ZHANG R (张瑞). Discussion on the future development of coatings and application technology for construction machinery[J]. *Painting and Coatings Industry (涂料工业)*, 2020, 50(3): 77-82.
- [4] AI D, MO R B, WANG H H, *et al.* Preparation of waterborne epoxy

- dispersion and its application in 2K waterborne epoxy coatings[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2019, 136: 105258.
- [5] LIU Y X (刘运学), GAO J (高建), FAN Z R (范兆荣), *et al.* Study on preparation of epoxy resin modified waterborne polyurethane emulsion[J]. *New Chemical Materials (化工新型材料)*, 2023, 51(4): 92-95.
- [6] ZHANG M (张萌), ZHANG Y L (张艳丽), ZHANG L (张磊), *et al.* Quaternary ammonium corrosion inhibitor modified montmorillonite/waterborne epoxy nanocoating[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2024, 41(5): 981-989.
- [7] MENG L Q (孟令巧), SHI X Z (史星照), ZHOU Z P (周志平), *et al.* Research progress and development trend of environment-friendly waterborne coatings[J]. *China Adhesives*, 2019, 28(1): 55-60.
- [8] XIA Y Q, ZHANG N G, ZHOU Z P, *et al.* Incorporating SiO₂ functionalized g-C₃N₄ sheets to enhance anticorrosion performance of waterborne epoxy[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2020, 147: 105768.
- [9] SHENG X X, MO R B, MA Y, *et al.* Waterborne epoxy resin/polydopamine modified zirconium phosphate nanocomposite for anticorrosive coating[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2019, 58(36): 16571-16580.
- [10] HUANG H W, SHENG X X, TIAN Y Q, *et al.* Two-dimensional nanomaterials for anticorrosive polymeric coatings: A review[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2020, 59(35): 15424-15446.
- [11] CUI M J, REN S M, ZHAO H C, *et al.* Polydopamine coated graphene oxide for anticorrosive reinforcement of water-borne epoxy coating[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 335: 255-266.
- [12] LI J, GAN L Z, LIU Y C, *et al.* Boron nitride nanosheets reinforced waterborne polyurethane coatings for improving corrosion resistance and antifriction properties[J]. *European Polymer Journal*, 2018, 104: 57-63.
- [13] LIU Y, ZHANG S H, HE Y, *et al.* APTES modification of molybdenum disulfide to improve the corrosion resistance of waterborne epoxy coating[J]. *Coatings*, 2021, 11(2): 178.
- [14] MO Q F, LI W Z, YANG H J, *et al.* Water resistance and corrosion protection properties of waterborne polyurethane coating enhanced by montmorillonite modified with Ce³⁺[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2019, 136: 105213.
- [15] WANG N (王娜), GAO H Y (高慧颖), ZHANG J (张静), *et al.* Preparation and anticorrosive properties of epoxy composite coating containing SBA-15 modified graphene oxide[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2019, 36(7): 1476-1482.
- [16] WANG N, GAO H Y, ZHANG J, *et al.* Anticorrosive waterborne epoxy (EP) coatings based on sodium tripolyphosphate-pillared layered double hydroxides (STPP-LDHs)[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2019, 135: 74-81.
- [17] ZHOU L S, ZHANG P B, SHEN L M, *et al.* Modified graphene oxide/waterborne epoxy composite coating with enhanced corrosion resistance[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2022, 172: 107100.
- [18] ZHONG F, HE Y, WANG P Q, *et al.* Self-assembled graphene oxide-graphene hybrids for enhancing the corrosion resistance of waterborne epoxy coating[J]. *Applied Surface Science*, 2019, 488: 801-812.
- [19] SANG Y L, LIU Q, WANG S X, *et al.* Synthetic polyaniline-boron nitride-aqueous epoxy resin composite coating for improving the corrosion resistance of hot-dip galvanized steel plates[J]. *Applied Surface Science*, 2022, 592: 153229.
- [20] DE GENNES P G. Soft matter[J]. *Science*, 1992, 256(5056): 495-497.
- [21] WALTHER A, MULLER A H E. Janus particles: Synthesis, self-assembly, physical properties, and applications[J]. *Chemical Reviews*, 2013, 113(7): 5194-5261.
- [22] SUN Y J, LIANG F X, QU X Z, *et al.* Robust reactive Janus composite particles of snowman shape[J]. *Macromolecules*, 2015, 48(8): 2715-2722.
- [23] YANG T T, LI Y Y, GUI H G, *et al.* Superhydrophobic coating derived from the spontaneous orientation of Janus particles[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2021, 13(21): 25392-25399.
- [24] FANG Y, CHEN Z, CHI C Y, *et al.* Anisotropic dispersion promoting and passivation protecting of CA@JNs@Zn²⁺ Janus nanosheets on epoxy anticorrosive coatings[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2023, 185: 107913.
- [25] PEI L C, LIN D, YUAN S C, *et al.* A multifunctional and long-term waterborne anti-corrosion coating with excellent 'hexagonal warrior' properties[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 457: 141158.
- [26] WENZEL R N. Resistance of solid surfaces to wetting by water[J]. *Industrial and Engineering Chemistry*, 1936, 28(8): 988-994.
- [27] CASSIE A B D, BAXTER S. Wettability of porous surfaces[J]. *Transactions of the Faraday Society*, 1944, 40: 546-551.
- [28] LIANG F X, LIU J G, ZHANG C L, *et al.* Janus hollow spheres by emulsion interfacial self-assembled sol-gel process[J]. *Chemical Communications*, 2011, 47(4): 1231-1233.
- [29] YE Y W, YANG D P, ZHANG D W, *et al.* POSS-tetraaniline modified graphene for active corrosion protection of epoxy-based organic coating[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 383: 123160.
- [30] YUAN S C, SUN Y, YANG C S, *et al.* A novel dual-functional epoxy-based composite coating with exceptional anti-corrosion and enhanced hydrogen gas barrier properties[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 449: 137876.
- [31] LE Q H, KUAN H C, DAI J B, *et al.* Structure-property relations of 55 nm particle-toughened epoxy[J]. *Polymer*, 2010, 51(21): 4867-4879.
- [32] LI G, LEE-SULLIVAN P, THRING R W. Determination of activation energy for glass transition of an epoxy adhesive using dynamic mechanical analysis[J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2000, 60(2): 377-390.
- (上接第 836 页)
- [23] CHINCHULKAR S A, PATRA P, DEHARIYA D, *et al.* Polydopamine nanocomposites and their biomedical applications: A review[J]. *Polymers for Advanced Technologies*, 2022, 33(12): 3935-3956.
- [24] HAN L B, XIANG L, ZHANG J W, *et al.* Biomimetic lubrication and surface interactions of dopamine-assisted zwitterionic polyelectrolyte coatings[J]. *Langmuir*, 2018, 34(38): 11593-11601.
- [25] ZHANG H, SHEN X L, FEI Z K, *et al.* Ag-incorporated polydopamine/tannic acid coating on titanium with enhanced cytocompatible and antibacterial properties[J]. *Frontiers in Bioengineering and Biotechnology*, 2022, 10: 877738.
- [26] MENG L, LIU Z H, LAN C W, *et al.* In-situ fabricating Ag nanoparticles on TiO₂ for unprecedented high catalytic activity of 4-nitrophenol reduction[J]. *Catalysis Letters*, 2022, 152(3): 912-920.
- [27] WU P Y, XUE Z Z, YU T X, *et al.* Transparent self-cleaning coatings: A review[J]. *Coating*, 2023, 13(7): 1270.
- [28] LI Q S, WEN C Y, YANG J, *et al.* Zwitterionic biomaterials[J]. *Chemical Reviews*, 2022, 122(23): 17073-17154.
- [29] SHAO H Y, MA M C, WANG Q, *et al.* Advances in the superhydrophilicity-modified titanium surfaces with antibacterial and pro-osteogenesis properties: A review[J]. *Frontiers in Bioengineering and Biotechnology*, 2022, 10: 1000401.
- [30] NIE P H, ZHAO Y, XU H Y. Synthesis, applications, toxicity and toxicity mechanisms of silver nanoparticles: A review[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2023, 253: 114636.
- [31] ZHANG J, WANG F, YALAMARTY S S K, *et al.* Nano silver-induced toxicity and associated mechanisms[J]. *International Journal of Nanomedicine*, 2022, 17: 1851-1864.
- [32] LI S P, LU Z F, WU S Y, *et al.* The dynamic role of platelets in cancer progression and their therapeutic implications[J]. *Nature Reviews Cancer*, 2024, 24(1): 72-87.