

doi: 10.3969/j.issn.1001-3849.2024.06.004

十八胺微胶囊搭载环氧涂层的制备及耐蚀机理研究

曹启栋, 亢淑梅*, 鲁宸硕, 李鹏宇, 霍兆康

(辽宁科技大学 材料与冶金学院, 辽宁 鞍山 114000)

摘要: 含有微胶囊的自修复涂层被应用于船舶防腐领域,能够有效减缓船舶构件在复杂海洋环境中的腐蚀行为。本文以十八胺(ODA)为芯材、羟丙基- β -环糊精(HP- β -CD)为壁材合成微胶囊,并对微胶囊表面形貌、结构进行了表征。将羟丙基- β -环糊精&十八胺(HP- β -CD@ODA)微胶囊嵌入到环氧涂层中,制备具有自修复功能的涂层,并对自修复涂层的微观结构和耐蚀性能进行了研究。结果表明:所制得的 HP- β -CD@ODA 微胶囊呈现光滑的球形,且 ODA 完全被 HP- β -CD 包覆,封装率为 12.7%;微胶囊添加量为 10% 的环氧涂层,其耐蚀性较碳钢基体和纯环氧涂层试样具有明显的提高,表明所制得的自修复涂层具有良好的缓蚀效果,能够显著提高材料的耐蚀性。

关键词: 微胶囊; 环氧树脂; 十八胺; 自修复涂层; 耐蚀性

中图分类号: TG146

文献标识码: A

Properties and corrosion resistance mechanism of octadecylamine microcapsules loaded with epoxy resin

Cao Qidong, Kang Shumei*, Lu Chenshuo, Li Pengyu, Huo Zhaokang

(School of Materials and Metallurgy, University of Science and Technology Liaoning, Anshan 114000, China)

Abstract: To effectively mitigate the corrosion behaviour of ship components in complex marine environments, self-healing coatings with microcapsules are used in the field of marine corrosion protection. In this paper, microcapsules were made from octadecylamine (ODA) as the core material and hydroxypropyl- β -cyclodextrin (HP- β -CD) as the wall material, and the surface morphology and structure of the microcapsules were characterized. The microcapsules of hydroxypropyl- β -cyclodextrin @ octadecylamine (HP- β -CD@ODA) were embedded into the epoxy coating to produce a coating with self-healing function; and the microstructure and corrosion resistance of the self-healing coating were investigated. The results showed that the HP- β -CD@ODA microcapsules were smooth and spherical, and the ODA was completely covered by HP- β -CD, and the coating amount of ODA was 12.7%. The corrosion resistance of the epoxy coating with 10% microcapsule addition was significantly improved compared with that of the carbon steel substrate and the pure epoxy coating specimens, indicating that the self-repairing coating had good corrosion inhibition and could significantly improve the corrosion resistance of the material.

Keywords: microcapsule; epoxy resin; octadecylamine; self-healing coating; corrosion resistance

收稿日期: 2023-09-04

修回日期: 2023-10-29

作者简介: 曹启栋(2000—),男,在读硕士研究生, email: X15705483516@163.com

*通信作者: 亢淑梅, email: kangshumei_911@163.com

基金项目: 辽宁省自然科学基金项目资助(2022-MS-355)

船舶在复杂的海洋环境中发生腐蚀行为,会造成巨大的经济损失。对船舶结构件表面涂刷涂层是当前船舶防腐领域采取的有效办法之一。但是,随着人们对环境保护意识的加强,传统的防腐涂料正在逐渐被淘汰,一种基于生物自愈合机理的自修复涂料引起了学术界和工业界的关注^[1]。自修复防腐涂层是目前常用且可行的方法之一^[2],自修复防腐涂层在涂层受到损伤的情况下仍可保护基底金属,提高了金属的使用寿命,因此引起了广泛的关注和研究^[3]。

与传统的涂层防护技术相比,自修复技术通过模拟生物体损伤自修复的机理,当涂层受到外界因素影响而损伤时,涂层中的微胶囊破裂,释放出缓蚀剂吸附在金属的界面上,形成致密的吸附层,保护基体材料^[4-6]。据报道,吸附型缓蚀剂大多含有O、N、S、P的极性基团或不饱和键的有机化合物,这类缓蚀剂包括喹啉类、炔醇类、胺类等。其中,由于十八胺能够在金属表面形成一层单分子或多分子的憎水性膜,该膜可渗入到垢层下面,起到屏障隔离作用,阻碍水和空气与金属表面相接触,从而达到金属表面免遭氧腐蚀的目的^[7],因此十八胺作为缓蚀剂受到有关学者的关注。刘雷等^[8]采用溶胶-凝胶法制备表面环氧基化的纳米SiO₂(E-SiO₂),再通过十八胺(ODA)的伯胺端基与E-SiO₂表面的环氧基进行反应得到ODA-SiO₂,用于制备水性环氧防腐涂料。同时十八胺作为一种优异的缓蚀剂,具有较长的分子链和低表面能,可使改性后的纳米SiO₂易于分散,附着在环氧涂层的表面,增强涂层的憎水性能和屏蔽能力,从而提高环氧涂层的耐腐蚀性。环糊精是类似酶的理想宿主分子,且具有酶的部分特性,因而,环糊精广泛用于催化^[9-11]、食品^[12-14]及药物^[15-17]等领域,是包裹小分子物质的理想材料。但由于天然环糊精在水中的溶解度特别小,所以能够应用的范围十分有限。因此,对环糊精进行改性处理是必要的,在保证其基本结构的前提下,对天然环糊精进行改性处理,能降低其毒副作用,减少刺激性,扩大环糊精的应用范围^[18]。羟丙基-β-环糊精(HP-β-CD)是β-环糊精(β-CD)中葡萄糖残基的2-,3-和6-位羟基中的氢原子被羟丙基取代变成羟丙氧基。HP-β-CD不但与β-CD一样对许多化合物具有优良的包络作用,提高被包络物质的溶解性和稳定性,而且它还具有水溶性高和提高被包络药物在生物体内的释

放速度及生物利用度的优点。另外HP-β-CD又是一种收集到安全性资料最广泛,而没有不利副作用的一种药物辅料^[19]。

本文使用羟丙基-β-环糊精(HP-β-CD)为壁材,具有缓蚀功能的十八胺(ODA)作为芯材,制备HP-β-CD@ODA微胶囊,同时在碳钢表面制备含有HP-β-CD@ODA微胶囊的环氧树脂涂层。通过电化学测试和腐蚀浸没实验对碳钢表面含有不同微胶囊含量的环氧树脂涂层的耐蚀性进行研究,并讨论该涂层的自修复机理。

1 实验方法

1.1 实验材料

实验所需要用到的基体材料为碳钢,需要用到的化学试剂为环氧树脂(E-51,上海奥电化工科技有限责任公司)、593固化剂(上海奥电化工科技有限责任公司)、十八胺(上海麦克林生化有限公司)、羟丙基-β-环糊精(浙江东进生物科技有限公司)、乳化剂(tween 80,天津奥普生化学公司)、乙醇(天津奥普生化学公司)。以上化学药品无需二次提纯,在实验中没有进一步进行处理,均按原样使用。

本实验所用实验设备为数显恒温搅拌水浴锅(ZNCL-GS130*70,上海捷昂仪器有限公司)、超声清洗仪(KQ5200DV,上海坤诚科学仪器公司)、电热鼓风干燥箱(DHG-9145A,深圳右一时代仪器有限公司)、电子天平(雷磁PHS-3C,上海奕宇电子科技有限公司)、电化学工作站(CHI 760E,上海辰华仪器有限公司)、傅里叶变换红外光谱仪(IS10(Nicolet),美国热电公司)、扫描电子显微镜(HITACHI S-3400N,日立分析仪器上海有限公司)。

1.2 微胶囊的制备

制备了含有ODA的HP-β-CD微胶囊,如图1所示:称取2 g HP-β-CD,在35 °C水浴下以1200 r/min的转速溶于20 mL去离子水制成饱和溶液;称取3 g ODA,加入到30 mL乙醇中,以1200 r/min的速度搅拌,在35 °C下反应一定时间至ODA完全溶解;向HP-β-CD饱和溶液中加入2 mL 3.5%(质量分数)的tween 80溶液,然后将ODA溶液逐滴加入到上述饱和溶液中搅拌一定时间,之后常温静置24 h;最后进行抽滤,抽滤后的固体用无水乙醇和蒸馏水分别洗涤两到三次,于45 °C真空干燥20 h。

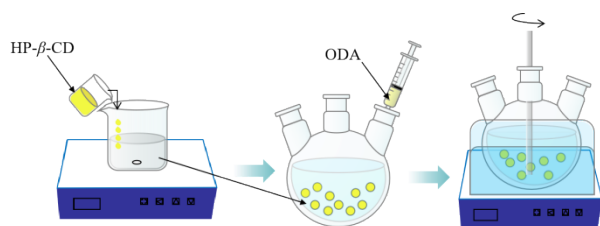


图1 微胶囊制备流程示意图

Fig.1 Diagram of preparation process of microcapsule

1.3 自修复涂层的制备

将合成的微胶囊按照质量分数5%、10%、15%的比例分别加入到环氧树脂中,加入固化剂(环氧树脂与固化剂的比例为4:1),超声分散5 min,使微胶囊均匀地分散在环氧树脂中。碳钢基体(10 mm×10 mm×6 mm)用防水砂纸打磨至1500#,再对样品进行抛光处理。在超声清洗机中用丙酮清洗,然后用去离子水清洗,放入干燥箱干燥。将上述制备的含有微胶囊的环氧树脂覆盖在钢样表面制备自修复涂层(HP-β-CD@ODA/E-51涂层),并放入在干燥箱中,在25 °C的恒温条件下固化4 h,之后继续在80 °C的恒温条件下固化6 h。同时,按照上述相同的方法制备纯环氧涂层(E-51涂层)作为对照组。

2 测试与表征

2.1 化学结构表征

利用傅里叶变换红外光谱仪(FTIR)来对HP-β-CD、ODA、HP-β-CD@ODA微胶囊进行化学结构的表征,测定ODA是否被HP-β-CD成功包裹,测试的波长范围为400~4000 cm⁻¹。

2.2 热重分析

在氮气(N₂)保护下,在30~800 °C下,采用热重分析了HP-β-CD@ODA微胶囊的热稳定性,加热速率为10 °C/min。

2.3 微观形貌表征

使用扫描电子显微镜(SEM)对HP-β-CD@ODA微胶囊的表面形貌以及HP-β-CD@ODA/E-51涂层的表面及截面形貌进行观察,并采用EDS测试涂层截面的元素分布。

2.4 耐蚀性能表征

电化学实验在室温环境中进行,采用电化学工作站对E-51涂层、HP-β-CD@ODA/E-51涂层进行电化学阻抗谱和动电位极化曲线的测量。其中工作电极为涂覆涂层的样品,参比电极为Ag/AgCl电极^[20],

辅助电极为铂电极(10 mm×10 mm),测试介质为3.5 %的NaCl溶液,振幅为20 mV,频率测量范围为10⁻²~10⁵ Hz。通过ZView软件对电化学阻抗谱进行拟合并加以分析。

2.5 涂层自修复性能的表征

用不锈钢刀片分别在碳钢基体表面上的E-51涂层和HP-β-CD@ODA/E-51涂层交叉划两条划痕,然后将微胶囊涂层样品在室温下浸泡于3.5 %的NaCl溶液中,每隔一段时间用高清摄像机观察记录涂层的腐蚀情况。

3 结果与分析

3.1 HP-β-CD@ODA微胶囊的化学结构分析

FTIR光谱用于确定十八胺是否被封装在微胶囊中。HP-β-CD@ODA微胶囊、ODA、HP-β-CD的FTIR光谱如图2所示。

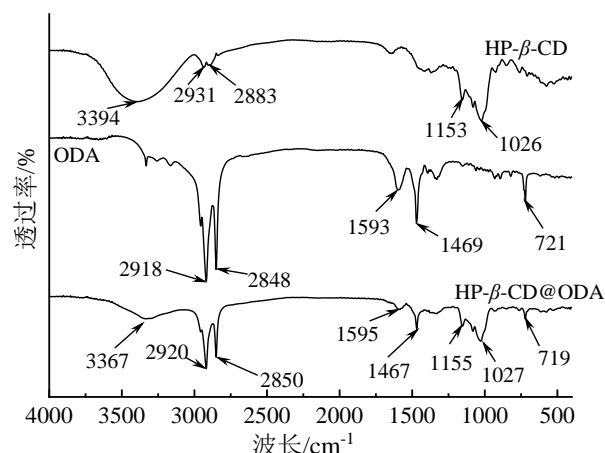


图2 微胶囊、羟丙基-β-环糊精和十八胺的红外光谱

Fig.2 FTIR spectra of HP-β-CD@ODA microcapsules, HP-β-CD and ODA

羟丙基-β-环糊精的特征峰位于3394 cm⁻¹(—OH伸缩运动)、2931 cm⁻¹(—CH₂的不对称伸缩振动)、2883 cm⁻¹(—CH₂的对称伸缩运动)、1153 cm⁻¹(C—O—C键和C—OH键混合引起的强峰)、1026 cm⁻¹(C—O的对称伸缩运动);十八胺的特征峰在2918 cm⁻¹和2848 cm⁻¹处是—CH₂和—CH₃的伸缩振动吸收峰,在1593 cm⁻¹处是N—H的弯曲振动吸收峰,在1469 cm⁻¹处是C—N的伸缩振动吸收峰,在721 cm⁻¹处是N—H的面外变形振动吸收峰;微胶囊的峰值出现在3367 cm⁻¹、1595 cm⁻¹、1467 cm⁻¹、1155 cm⁻¹、1027 cm⁻¹、719 cm⁻¹处,羟丙基-

β -环糊精和十八胺的非共同官能团特征峰全部显示在了微胶囊的特征峰上,结合微胶囊的微观形貌,可以证明 ODA 被成功包裹在了 HP- β -CD 中。

3.2 热稳定性和微封装效率

如图 3 所示,HP- β -CD 的初始分解温度为 220 °C,800 °C 时残留量为 32 %,可能形成了碳的热稳定材料。ODA 在初始温度就开始分解,是因为 ODA 中含有水分,加热后水分蒸发造成 ODA 热重曲线下降,最终全部分解完。HP- β -CD@ODA 微胶囊曲线初始分解温度低于 HP- β -CD,这是因为微胶囊中含有 ODA,ODA 在较低温度时受热分解。根据微胶囊的 TGA 曲线计算可知,相同质量的 HP- β -CD@ODA 微胶囊、HP- β -CD、ODA 在受热分解后,ODA 完全分解完,而 HP- β -CD@ODA 微胶囊和 HP- β -CD 最终有剩余的碳的热稳定材料,二者之间的差值为封装的 ODA,计算结果由以下公式(1)得出。因而,由图 3 可得微胶囊的封装率为 12.36 %。

$$B_x = B_w - B_b \quad (1)$$

式中: B_x 为封装 ODA 的质量百分比; B_w 为分解后微胶囊的质量百分比; B_b 为分解后 HP- β -CD 的质量百分比。

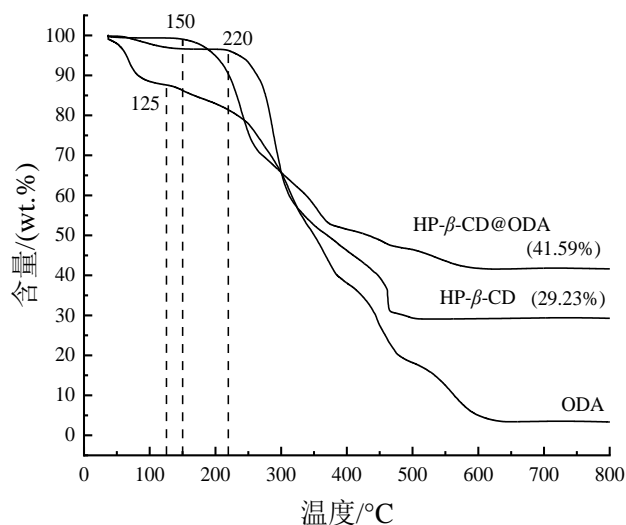


图3 羟丙基- β -环糊精、十八胺、微胶囊的失重分析

Fig.3 Weight loss analysis of hydroxypropyl- β -cyclodextrin, octadecamines and microcapsules

3.3 微胶囊和涂层的微观形貌分析

图 4 为 HP- β -CD@ODA 微胶囊的表面形貌。从图 4(a)中不难发现,所制得的微胶囊形成了一个紧凑的结构分布,且大小较均匀。从图 4(b)中可以看出,合成的胶囊是球形的,表面光滑,其直径约

为 150 μm 。

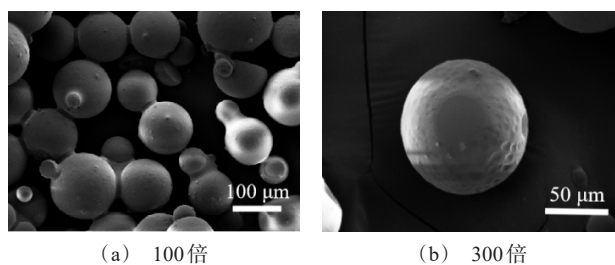


图4 HP- β -CD@ODA 微胶囊的 SEM 图

Fig.4 SEM images of HP- β -CD@ODA microcapsules

图 5 为 E-51 涂层和 HP- β -CD@ODA/E-51 涂层的表面形貌图。

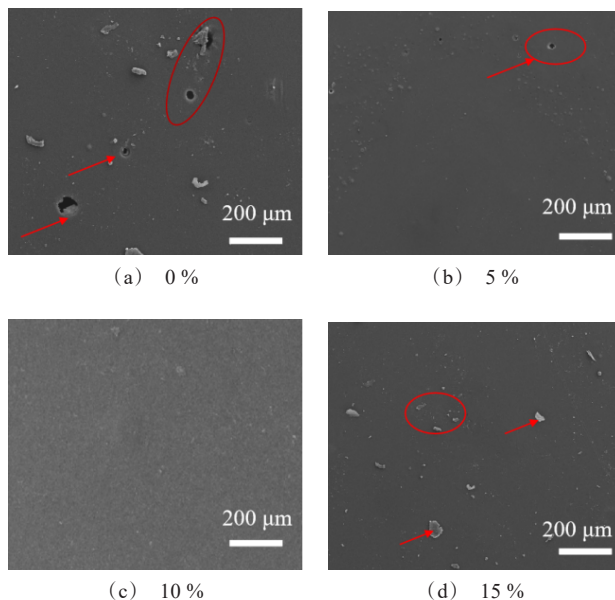


图5 不同 HP- β -CD@ODA 微胶囊添加量涂层的表面形貌

Fig.5 Surface morphology of coatings with different additions of HP- β -CD@ODA microcapsule

可以看到,图 5(a)中 E-51 涂层的表面不够致密且存在较大的空洞,可能是在制备涂层的过程中未搅拌均匀,有部分空气进入所导致;图 5(b)中 HP- β -CD@ODA/E-51 涂层表面光滑但仍有空洞,说明微胶囊的添加量过少,不能很好地填补环氧涂层上的空洞;图 5(c)中 HP- β -CD@ODA/E-51 涂层表面光滑且平整,说明添加微胶囊后,环氧涂层上的空洞被填补,在一定程度上增加了涂层的致密性;图 5(d)中 HP- β -CD@ODA/E-51 涂层表面光滑但有部分凸起,

说明微胶囊添加过量后,环氧涂层上的空洞被填补,但多余的微胶囊聚集在涂层表面形成颗粒,造成凸起。

图6为E-51涂层和HP- β -CD@ODA(10 %)/E-51涂层的截面SEM和EDS元素映射图。加入HP- β -CD@ODA微胶囊后的涂层与E-51涂层相比,HP- β -CD@ODA/E-51涂层中的碳元素分布更为均匀,涂层与基体的结合更加紧密,说明微胶囊的加入可以使涂层变得更为致密。

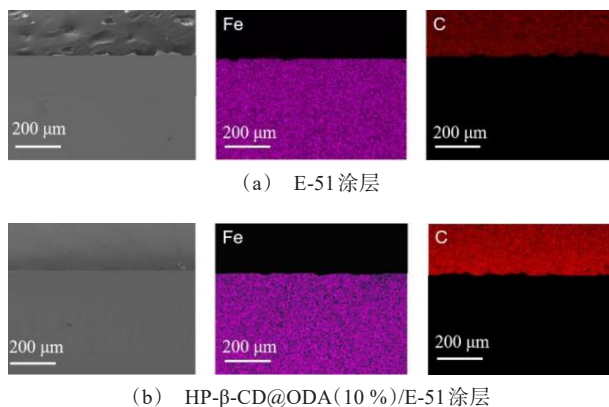


图6 两种涂层的截面SEM和EDS元素映射图

Fig.6 SEM and EDS element mapping images of cross sections of the two coatings

3.4 微胶囊涂层的耐蚀性分析

从图7中可以看出,HP- β -CD@ODA微胶囊添加量为5 %、10 %、15 %的环氧树脂涂层在低频区域的阻抗模量依次是 4.69×10^5 、 2.51×10^8 和 $1.68 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 。在腐蚀溶液中半圆直径越大,阻抗越高,耐腐蚀性能就越好。在电化学测试中,不难发现,微胶囊添加量为10 %的自修复涂层较其他微胶囊添加量的涂层具有更优的耐蚀性,这主要与其所制得的涂层较为平整有关(如图4(c)所示)。微胶囊添加量为5 %的涂层的低频区阻抗模值相比10 %微胶囊添加量的涂层的阻抗模值低,是因为微胶囊的添加量不足,环氧涂层表面还存在有空洞(如图4(b)所示),导致腐蚀介质可以从空洞中渗入,所以其所体现的耐蚀性不及微胶囊添加量为10 %的自修复涂层;而微胶囊添加量为15 %的自修复涂层的低频区阻抗值相比10 %微胶囊添加量的涂层的阻抗模值低,则是由于随着微胶囊添加量的不断增加,当微胶囊的添加量超过一定限度后,致使涂层表面存在颗

粒(如图4(d)所示),多余的微胶囊聚集在涂层表面使得涂层孔隙增大存在缺陷,又加速了金属的腐蚀。据此可知,样品的耐蚀性由强到弱依次是环氧树脂涂层微胶囊添加量为10 % > 15 % > 5 %。

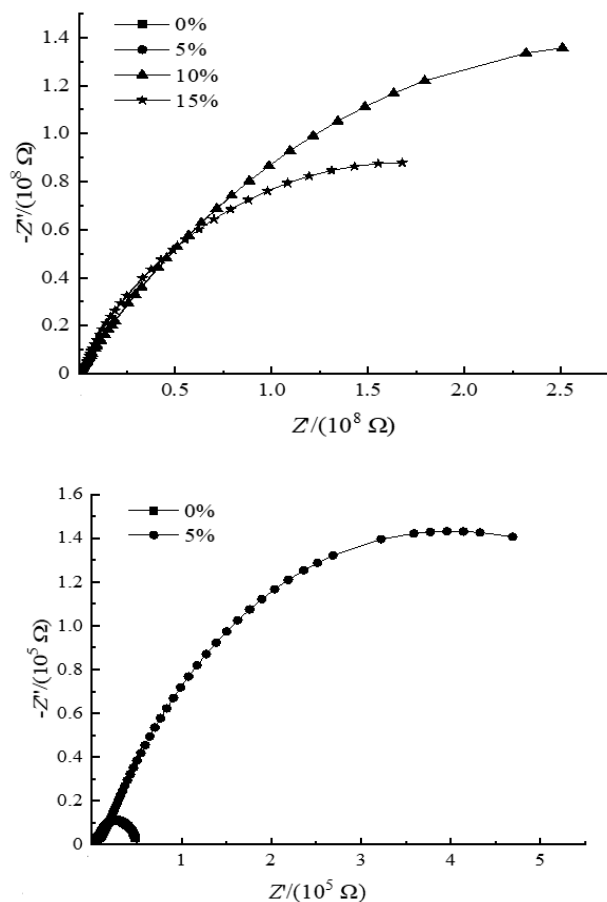
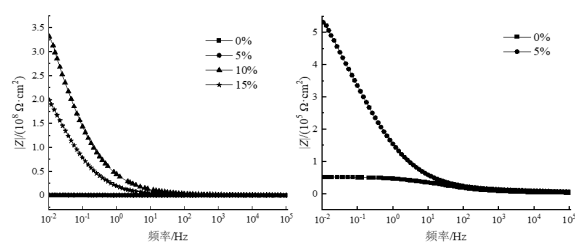


图7 不同微胶囊添加量的环氧涂层在电解质溶液中的电化学阻抗谱(Nyquist图)

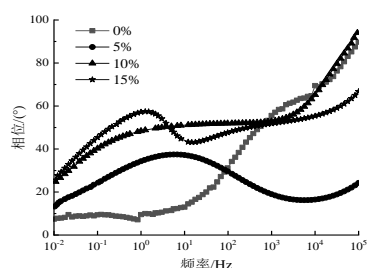
Fig.7 Electrochemical impedance spectroscopy of epoxy coatings in electrolyte solution with different microcapsule addition amounts (Nyquist diagram)

图8显示了不同含量HP- β -CD@ODA微胶囊涂层电化学阻抗谱的Bode图。当微胶囊添加量在10 %和15 %时,阻抗模值 $|Z|$ 可达到 $10^8 \Omega \cdot \text{cm}^2$,表明涂层可以有效地阻断电解质溶液与基体之间的接触,延缓了金属基体受到腐蚀的时间。图9为拟合等效电路图,分析了添加不同微胶囊含量时涂层的阻抗能力,拟合得到的电化学参数列于表1。其中, R_s 为电解液电阻;CPE为恒相元件,与电解质溶液在涂层中的扩散行为有关,CPE反映了涂层的抗穿透

性; R_p 为涂层电阻; R_{ct} 为电荷转移的电阻,其值越大说明其钝化膜上阴离子越少,腐蚀速率变缓,提高耐蚀性^[21]。微胶囊添加量为0%、5%、10%、15%的具有HP- β -CD@ODA/E-51涂层的试样的电荷转移电阻 R_{ct} 依次为: 2.22×10^4 、 7.15×10^5 、 5.81×10^8 、 $3.29 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}^2$,即10%>15%>5%>0%微胶囊添加量的 R_{ct} 值,且10%微胶囊添加量的电化学阻抗谱图的电弧直径最大,与拟合结果吻合。因此,当微胶囊添加量为10%时,HP- β -CD@ODA/E-51涂层的耐蚀性能较好。



(a) 频率与阻抗模值的关系曲线



(b) 频率与相位角的关系曲线

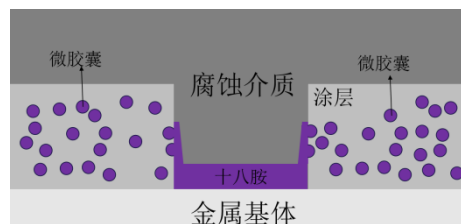
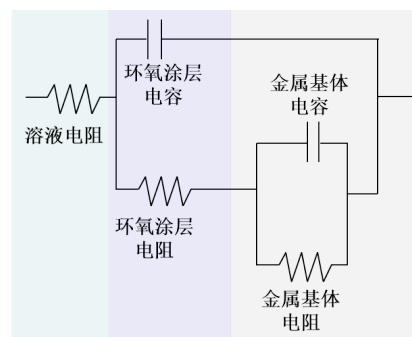
图8 不同微胶囊添加量的环氧涂层在电解质溶液中的电化学阻抗谱的Bode图

Fig.8 Bode diagram of electrochemical impedance spectra of different microcapsule addition amounts in electrolyte solution

一般来说,耐腐蚀性主要由腐蚀电流密度来判断。电流密度越低,腐蚀速率就越低;而当电流密度接近时,电位越正,耐蚀效果则越好。与未涂覆涂层的基体相比,E-51涂层与HP- β -CD@ODA(10%)/E-51涂层的极化曲线均向更小的电流密度方向移动。结果表明,两种涂层的自腐蚀电流密度为 6.97×10^{-7} 、 $1.13 \times 10^{-8} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$,均小于基体的自腐蚀电流密度,均能有效降低腐蚀速率,对基体具有良好的保护作用。



(a) E-51涂层划伤涂层示意图

(b) HP- β -CD@ODA/E-51涂层划伤涂层示意图

(c) E-51涂层等效电路

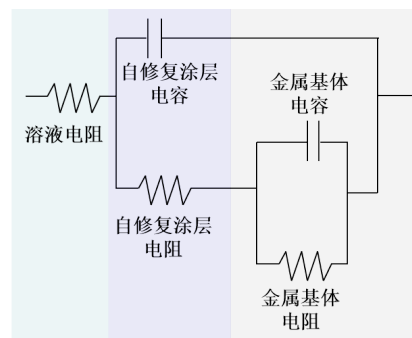
(d) HP- β -CD@ODA/E-51涂层等效电路

图9 电解质溶液中的划伤涂层示意图及相关的等效电路

Fig.9 Diagram of scratch coating in electrolyte solution and associated equivalent circuit

图10是基体、E-51涂层和HP- β -CD@ODA/E-51涂层在3.5%NaCl溶液中的极化曲线图。

动电位极化曲线的电化学参数见表2。CR和PE分别为极化曲线上的腐蚀速率和缓蚀效率。

腐蚀速率由以下公式得到:

$$V_p = \frac{KM_m I_{corr}}{\rho_m} \tag{2}$$

式中： V_p 表示腐蚀速率， $\text{mm}\cdot\text{a}^{-1}$ ； I_{corr} 表示裸基体中没有涂层时的腐蚀电流密度， $\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ ； K 、 M_m 和 ρ_m 分别表示常数、基体的相对原子质量和密度。

缓蚀速率由以下公式得到：

$$PE = \frac{I_{corr,o} - I_{corr,i}}{I_{corr,o}} \times 100\% \tag{3}$$

其中：PE为保护效率，%； $I_{corr,o}$ 和 $I_{corr,i}$ 分别为裸基体在没有涂层和存在涂层时的腐蚀电流密度， $\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ 。

表 1 不同微胶囊添加量的环氧涂层电化学阻抗谱对应的电化学参数

Tab.1 Electrochemical parameters corresponding to electrochemical impedance spectra of epoxy coatings with different microcapsule addition amounts

微胶囊添加量/%	$R_e/(\Omega\cdot\text{cm}^2)$	$\text{CPE1}/(\mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-2})$	$R_p/(\Omega\cdot\text{cm}^2)$	$\text{CPE2}/(\mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-2})$	$R_{ct}/(\Omega\cdot\text{cm}^2)$
0	1.92×10^3	1.54×10^{-6}	2.80×10^4	1.62×10^{-7}	2.22×10^4
5	-2.20×10^{-7}	1.26×10^{-13}	1.24×10^7	2.25×10^{-6}	7.15×10^5
10	-1.45×10^3	1.95×10^{-11}	2.84×10^7	7.53×10^{-9}	5.81×10^8
15	-9.45×10^3	1.30×10^{-8}	1.46×10^7	2.07×10^{-9}	3.29×10^8

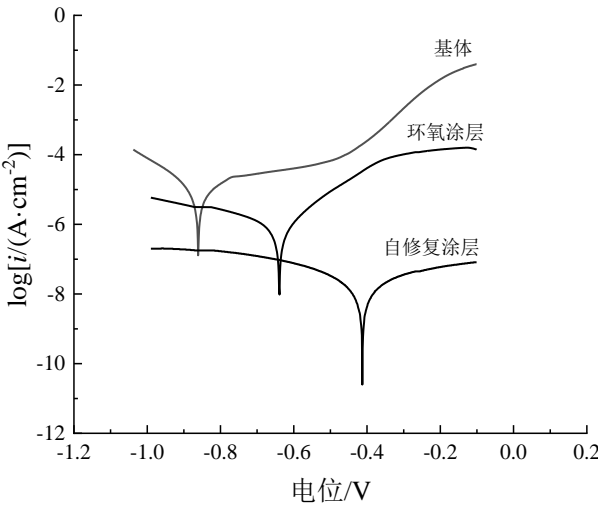


图 10 浸没在 3.5 % NaCl 溶液中的基体、E-51 涂层和 HP-β-CD@ODA(10 %)/E-51 涂层的极化曲线图

Fig.10 Polarization curves of the matrix, E-51 coating, and HP-β-CD@ODA(10 %)/E-51 coating immersed in 3.5 wt.% NaCl solution

表 2 无涂层和有涂层基体的极化参数

Tab.2 Electrochemical parameters of the uncoated and coated matrix

项目	自腐蚀电位(E_{corr})/V	自腐蚀电流密度(I_{corr})/ ($\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$)	腐蚀速率(V_p)/($\text{mm}\cdot\text{a}^{-1}$)	缓蚀效率(PE)/%
基体	-0.8625	9.04×10^{-6}	1.06×10^{-1}	—
纯环氧涂层	-0.6312	6.97×10^{-7}	8.15×10^{-3}	92.29
自修复涂层	-0.4110	1.13×10^{-8}	1.32×10^{-4}	99.88

3.5 涂层自修复性能的分析

图 11 为涂覆样品 7 d 后划痕处的外观。图 11(a)中 E-51 涂层的划痕区域发生了腐蚀,且时间越长,腐蚀越严重;图 11(b)中显示了 HP-β-CD@ODA(10 %)/E-51 涂层,随着时间的变长,划痕处并没有发生严重的腐蚀现象,呈现出良好的耐蚀性。这是因为当涂层出现划痕等裂纹缺陷时,涂层划痕位置

的微胶囊囊壁开裂,ODA 缓蚀剂大量渗流至划痕缺陷处,在金属表面形成一层单分子或多分子的憎水性膜,有效地保护划痕处基底金属,阻止局部腐蚀反应的发生,产生涂层自修复效果,如图 12 所示。

十八胺为吸附型缓蚀剂,这类缓蚀剂具有极性基因,能够与金属的表层结构结合,在整个阳极和阴极区域形成一层单分子膜,以此来抑制和降低电解

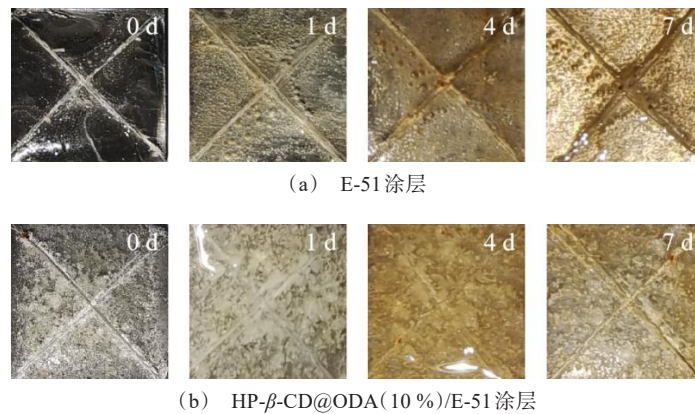


图 11 盐水浸泡实验后涂层外观

Fig.11 Appearance of coating after brine immersion experiment

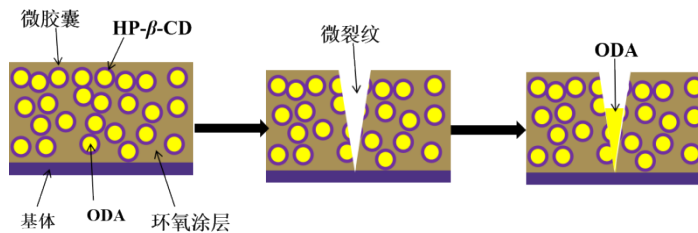


图 12 涂层自修复原理图

Fig.12 Schematic diagram of the self-healing mechanism

过程的速率。如某些含氮或含羟基的、具有表面活性的有机化合物,其分子中有两种性质相反的基团:亲水基和亲油基。由亲水基(如氨基)构建的这类化合物能够有效地将其结构紧凑地覆盖在金属表层,形成一层致密的憎水膜,保护金属表面不受水腐蚀^[22]。它们虽然与金属本身作用成膜,但与上述典型的氧化膜型缓蚀剂不同,不是通过氧化,而是通过与金属表面的离子形成络合物,以化学吸附成膜的。同时,环氧树脂中的环氧基可与十八胺中的氨基进行开环反应,形成仲羟基,产生稳定的化合物,而在不加热的反应过程中,生成的仲羟基几乎不发生反应^[23]。反应过程如图13所示。

极性基因上氧元素的非共享电子对和氢离子键会导致基体表面的阳离子吸附。最后,改变了基体表面的双电层的结构,碳钢电离过程的活化能增加。然而,非极性基团会远离金属表面的定向排列,它形成一层疏水膜,产生覆盖效应。当溶液中存在氯离子时,衬底表面有一个正电荷。因此,氯离子可以保持在表面。零电荷电位向正确的方向移动,从而抑制了阳极反应。此外,氯离子的表面吸附作用也会促进十八胺阳离子的形成,这样不仅可以提高

腐蚀反应的活性,而且可以阻止电荷的流失,同时也可以减少阳极极化的程度,减少腐蚀。

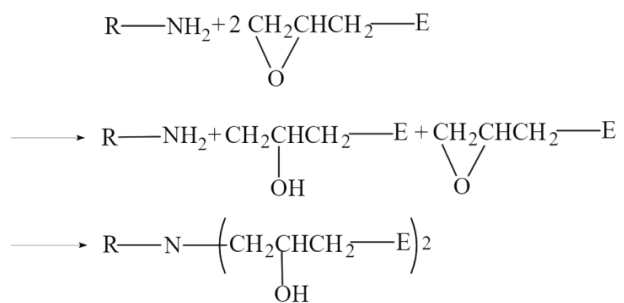


图 13 十八胺与环氧树脂的开环反应

Fig.13 Ring-opening reaction of octadecylamine with epoxy resin

有机防腐涂层的耐腐蚀性能主要依赖于其自身的致密结构,能够屏蔽外界腐蚀介质。当涂层内添加自修复微胶囊后,一方面,具有一定力学强度的微胶囊相当于阻隔型功能填料,延长腐蚀介质向基底金属的入侵途径,产生防腐性能协同增强效果;另一方面,涂层表面的自修复微胶囊在浸泡初期发生破损,其中的缓蚀剂由于毛细作用渗透到微观孔隙中,提高了涂层的耐腐蚀能力^[24]。总之,将微胶囊加入

到环氧涂层中可以提高涂层的耐蚀性,这为制备船舶防腐领域的耐蚀涂层提供了一种新的思路。

4 结论

(1)本文成功合成了以羟丙基- β -环糊精包裹十八胺的微胶囊,并以环氧树脂作为载体制备了自修复涂层,将涂层均匀地涂覆在钢样表面。当涂层遭到破坏时产生微裂纹,裂纹处的微胶囊破裂并释放出十八胺,十八胺吸附在基体表面形成一层保护膜,达到防腐蚀的效果。

(2)通过电化学测试可知,把微胶囊添加到环氧涂层可以有效地提高涂层的耐蚀性能。当微胶囊的添加量为10%时,基体的腐蚀速率较低,制备的HP- β -CD@ODA/E-51涂层的耐蚀性能较好。

(3)腐蚀浸没实验表明:HP- β -CD@ODA/E-51涂层在浸没一段时间后,划伤区域的腐蚀产物比E-51涂层的少,说明HP- β -CD@ODA/E-51涂层中的微胶囊破裂后释放的十八胺填补了划痕,降低了基体的腐蚀速率,成功实现了涂层的自修复性。

参考文献

- [1] 马厚义,崔聪颖,陈婷.金属腐蚀与防护简谈[J].电化学,2011,17(3):288-291.
- [2] Ma Y, Zhang Y, Zhang R, et al. Microbiologically influenced corrosion of marine steels within the interaction between steel and biofilms: A brief view[J]. Applied Microbiology and Biotechnology, 2020, 104(1): 1-11.
- [3] 卫元坤,张优,张政,等.基于缓蚀剂微/纳米容器的智能自修复涂层研究进展[J].材料导报,2023,37(8):180-189.
- [4] 童晓梅,郝芹芹,闫子英,等.含环氧树脂微胶囊自修复涂层的制备及其性能[J].表面技术,2017,46(12):84-90.
- [5] 张勇,樊伟杰,张泰峰,等.涂层自修复技术研究进展[J].中国腐蚀与防护学报,2019,39(4):299-305.
- [6] 郑徐军.基于非共价作用力构建的共轭功能材料的设计合成及应用[D].武汉:武汉大学,2019.
- [7] 魏朝晖,莫逆,孙浩,等.十八胺停用保护新工艺在北京第二热电厂的应用[J].华北电力技术,2002(11):18-21.
- [8] 刘雷,杨建军,吴庆云,等.十八胺改性纳米SiO₂的制备及在水性环氧防腐涂料中的应用[J].精细化工,2021,38(6):1271-1278.
- [9] 宋彩彩. β -环糊精通过主客体作用将催化剂/还原剂共聚集至CdS表面促进光催化CO₂还原[D].天津:天津理工大学,2022.
- [10] Xiao E K, Wu X T, Ma F, et al. Fe(OTf)₃- and γ -cyclodextrin-catalyzed hydroamination of alkenes with carbazoles [J]. Organic Letters, 2021, 23(2): 449-453.
- [11] Yi S F, Wan Y L, Wang X Y. Interaction of β -cyclodextrin catalyst with p-chlorobenzonitrile for the synthesis of 5-substituted 1h-tetrazoles in n, n-dimethylformamide: A DFT study [J]. Chinese Journal of Structural Chemistry, 2018, 37(10): 12-21.
- [12] 李光辉.环糊精包合物的制备方法及其在食品工业中的应用[J].食品安全导刊,2023,(7):151-153.
- [13] 骆声秀,李凯伦,莫森翔,等.甜橙油环糊精包合物的制备及其在烘焙食品中的应用[J].中国食品添加剂,2022,33(3):9-13.
- [14] 申雨苗,王倩,郭瑜,等.基于环糊精及其衍生物的递送体系在食品领域的研究进展[J].食品工业科技,2022,43(24):496-505.
- [15] Sivakumar P M, Peimanfard S, Zarrabi A, et al. Cyclodextrin-based nanosystems as drug carriers for cancer therapy|bentham science[J]. Anti-cancer Agents in Medicinal Chemistry, 2020, 20(11): 1327-1339.
- [16] 唐良健,黄绍德,王繁盛,等.基于环糊精的刺激响应性药物递送系统[J].化学试剂,2023,45(4):63-73.
- [17] Hammoud Z, Gharib R, Fourmentin S, et al. Drug-in-hydroxypropyl-beta-cyclodextrin-in-lipoid S100/cholesterol liposomes: Effect of the characteristics of essential oil components on their encapsulation and release [J]. International Journal of Pharmaceutics, 2020, 579(1): 119151.
- [18] 王建华,伍淳操.环糊精材料的改性技术及其在不同领域的应用[J].材料导报,2008,22(S2):364-367,71.
- [19] 代名扬.羟丙基- β -环糊精-苹果香精包合物的制备及其放大规律的探究[D].上海:上海应用技术大学,2021.
- [20] 李婷,张颖君,窦宝捷,等.硝酸铈微胶囊对铝合金表面涂层防护性能的影响[J].功能材料,2021,52(9):9160-9166.
- [21] 李庆鹏,刘利冉,张亮,等.水性锌基涂镀涂层的制备及性能研究[J].材料导报,2023,37(11):245-250.
- [22] 第五方.不锈钢表面复合型缓蚀剂的研究[D].西安:西安电子科技大学,2009.
- [23] 白若玉,魏梦凯,康海宏,等.氨基树脂对高固体分环氧底漆性能影响的探讨[J].中国涂料,2021,36(12):40-43.
- [24] 董邯海,程勇,程庆利,等.六亚甲基二异氰酸酯微胶囊的制备及其在自修复涂料中的应用[J].表面技术,2023,52(4):272-284.