

doi: 10.3969/j.issn.1001-3849.2025.04.014

## 脲醛-环氧树脂自修复涂层的制备及性能研究

邴嘉辉, 张书弟\*, 董家麟, 马嘉成, 卫新雅

(沈阳理工大学 环境与化学工程学院, 辽宁 沈阳 110159)

**摘要:** 为解决传统涂层在环境中长期使用失效导致金属腐蚀的问题, 研究了带有自修复性能的智能涂层。将尿素与甲醛作为壁材, 环氧树脂 E51 作为芯材合成脲醛-环氧树脂微胶囊, 使用十六烷基三甲氧基硅烷(HDTMS)对其表面进行改性, 得到疏水自修复微胶囊; 将其加入到涂层中即可制备出具有疏水自修复功能的智能涂层。结果表明, 使用扫描电子显微镜(SEM)观察其微观形貌, 发现微胶囊表面呈现不光滑的球体; 通过接触角实验测试智能涂层与普通有机涂层接触角角度, 发现智能涂层接触角远大于普通有机涂层接触角, 证明其有疏水性; 通过电化学测试、盐雾试验测试其耐腐蚀性能与自修复性能, 实验表明智能涂层具有良好的耐腐蚀性, 且可完成自修复功能。

**关键词:** 智能涂层; 脲醛-环氧微胶囊; 疏水; 自修复

**中图分类号:** TQ323.5

**文献标识码:** A

## Preparation and performance study of urea-formaldehyde epoxy resin self-repairing coating

Bing Jiahui, Zhang Shudi\*, Dong Jialin, Ma Jiacheng, Wei Xinya

(School of Environmental and Chemical Engineering, Shenyang Ligong University, Shenyang 110159, China)

**Abstract:** To solve the problem of metal corrosion caused by long-term failure of traditional coatings in the environment, an intelligent coating with self-healing performance was studied. Using urea and formaldehyde as wall materials and epoxy resin E51 as core material, urea formaldehyde epoxy resin microcapsules were synthesized. The surface was modified with hexadecyltrimethoxysilane (HDTMS) to obtain hydrophobic self-healing microcapsules, which were then added to the coating to prepare an intelligent coating with hydrophobic self-healing function. The results showed that the microstructure of the microcapsules was observed using scanning electron microscope, and it was found that the surface of the microcapsules presented an uneven spherical shape. Through contact angle experiments, the contact angle between the smart coating and the ordinary organic coating was tested, and it was found that the contact angle of the smart coating was much larger than that of the ordinary organic coating, proving its hydrophobicity. The corrosion resistance and self-healing performance of the intelligent coating were tested through electrochemical testing and salt spray testing. The experiment showed that the intelligent

收稿日期: 2024-09-17

修回日期: 2024-10-15

作者简介: 邴嘉辉(2001—), 男, 硕士研究生, email: 18342029676@163.com

通信作者: 张书弟, 博士, 副教授, 研究方向为材料腐蚀与防护技术, email: zhangshudi@163.com

基金项目: 辽宁省教育厅基本科研项目“极寒多因素耦合作用下铝合金腐蚀规律与机理”(LJKMZ20220600)

引用信息: 邴嘉辉, 张书弟, 董家麟, 等. 脲醛-环氧树脂自修复涂层的制备及性能研究[J]. 电镀与精饰, 2025, 47(4): 90-95.

Bing Jiahui, Zhang Shudi, Dong Jialin, et al. Preparation and performance study of urea-formaldehyde epoxy resin self-repairing coating[J]. 电镀与精饰, 2025, 47(4): 90-95.

coating has good corrosion resistance and can complete the self-healing function.

**Keywords:** intelligent coating; urea formaldehyde epoxy microcapsules; hydrophobic; self-repairing

金属(如铁、铝、镁等)的腐蚀是一个与经济紧紧挂钩问题。据估计,中国每年在腐蚀方面所占的成本高达3 100亿美元,占中国GDP的3.34%<sup>[1-2]</sup>。如果同样的比例也适用于全球经济,每年的总成本将约为2.5万亿美元<sup>[3]</sup>。所以,在金属表面提前涂覆上涂料成为了常见的预防金属腐蚀的方法。智能涂层是涂层以一种功能和可预测的方式动态地检测和响应其环境中的变化。智能涂料可以通过多种方式进行设计和制备,比如结合刺激响应材料,如光、pH值、压力、温度等。除此之外敏感分子、纳米颗粒和抗菌剂可作为添加剂,或通过设计聚合物结构和涂层,以响应内部或外部刺激。对这种内部或外部的刺激作出反应的智能涂层的创建更具挑战性,因为具有修饰性能的状态必须相当稳定。在连续刺激的情况下,只要信号持续存在,修正的性质就会保持不变<sup>[4-7]</sup>。研究者针对材料中可能出现的微裂缝,在20世纪80年代提出了新概念:材料损伤的自诊断和自修复<sup>[8-10]</sup>,他们致力于研制一种能够在出现微裂缝之后进行自我修复,从而提高使用年限的新型材料。微胶囊法利用材料的自修复性能,增加材料的安全性,延长材料的使用寿命,并且制备工艺简单且效率高,是目前新型材料研究领域的热点<sup>[11-12]</sup>。

智能涂层的制备方法主要有原为聚合法,界面聚合法以及Pickering乳液法。原位聚合是将液态芯材乳化成乳状液,再将囊壁材料在特定条件下原位沉积于芯材表面,制备成微胶囊。目前便于控制和容易实现的微胶囊制备方法就是原为聚合法<sup>[13-16]</sup>。原位聚合法具有成本低廉、易于工业化生产、反应可控等优势,但其在实际应用中仍面临着许多问题,例如,在芯材表面沉积聚合物,造成壁材利用率低,聚合反应对温度、pH值敏感,聚合反应条件苛刻,所制得的微囊稳定性差,服役年限短等<sup>[17-18]</sup>。界面聚合是将具有不同反应基团的两种单体或高分子溶解在两种互不相容的溶剂中,通过聚合物膜在两种溶液之间的界面处生成一层聚合物薄膜,从而得到微囊<sup>[19]</sup>。Pickering乳液是指使用固体粒子代替传统乳化剂而制得的乳液,其固体粒子可以参与到微胶囊壳层的形成过程中,从而利用Pickering乳液法制备微胶囊可以赋予微胶囊一定的功能性<sup>[20]</sup>。目前,智能涂层的研究更多关注于添加自修复材料,通过不同的机理添加材料实现自愈合,其

中,微胶囊是一种较好的选择。微胶囊的研究多关注于微胶囊的壳层与芯材,而采用不同的壳层或芯材可以加快微胶囊的自愈合效果,这是制备智能涂层的一种优良途径。本实验研究内容包括:(1)通过尿素和甲醛制备脲醛壁材,以环氧树脂E51作为芯材合成具有自修复功能的脲醛-环氧树脂微胶囊。再通过十六烷基三甲氧基硅烷对其进行表面改性,使微胶囊具有疏水性,得到具有疏水、自修复双功能的脲醛-环氧树脂微胶囊;(2)将环氧树脂E51与固化剂2甲基-咪唑按比例进行混合形成有机涂层,向其中添加制备好的双功能脲醛-环氧树脂微胶囊即可得到具有自修复、疏水性能的智能涂料;(3)通过扫描电子显微镜观察脲醛-环氧树脂微胶囊的微观形貌,对其表面进行破坏,观察微胶囊内部是否会有环氧树脂流出。将制备好的智能涂层与不含微胶囊的有机涂层进行接触角测试,验证智能涂层是否有疏水性;(4)将制备好的空白铁片、不同微胶囊含量的智能涂层放入模拟海水中进行浸泡,对浸泡时长3、6和9 d的样片进行电化学测试,观察对比腐蚀电流。将制备好的不含微胶囊的有机涂层与添加不同含量微胶囊的智能涂层进行盐雾试验,观察其表面现象。

## 1 实验

### 1.1 主要原料

37%甲醛溶液(AR)、三乙醇胺(AR)和氯化铵(AR)购自沈阳市新化化工厂。尿素(AR)和吐温80(AR)购自天津市大茂化学试剂厂。正辛醇(AR)、间二苯酚(AR)、2-甲基咪唑(AR)和十六烷基三甲氧基硅烷(HDTMS)(AR)购自上海麦克林生化科技股份有限公司。盐酸(AR)和十二烷基苯磺酸钠(AR)购自天津市大茂化学试剂厂。无水乙醇(AR)购自天津市富宇精细化工有限公司。环氧树脂E51(工业级),购自南通星辰合成材料有限公司。

### 1.2 脲醛-环氧树脂微胶囊的制备

壁材溶液(脲醛预聚体)制备:在室温下,将15.0 g尿素,37%甲醛水溶液26.0 g和250 mL去离子水加入烧杯中搅拌均匀,待其充分溶解,用三乙醇胺将pH值调至8~9左右。转移至油浴锅中,65℃下搅拌1 h后,形成脲醛预聚体,冷却至室温待用。

E51芯材乳液制备：将150 mL去离子水加入烧杯中，加入2.0 g十二烷基苯磺酸钠，持续搅拌至其全部溶解形成乳化剂溶液，加入15.0 g环氧树脂E51，0.5 g吐温80，再加入1 mL消泡剂正辛醇，将水浴锅调至65 °C以1 000 r/min搅拌40 min制得芯材乳液。将乳液转移至三口烧瓶中，用聚四氟乙烯搅拌杆以250 r/min搅拌芯材乳液，将壁材溶液逐滴滴加至芯材乳液中，滴加结束后依次加入固化剂0.5 g氯化铵、固化促进剂0.5 g间苯二酚，混合均匀。然后用1%稀盐酸调节pH值至2~3左右，恒温油浴缓慢加热至70 °C，反应4 h。反应结束后，将含有微胶囊的悬浮液自然冷却，用去离子水多次洗涤，抽滤得到滤饼。将滤饼放入恒温干燥箱中干燥至恒重。

### 1.3 十六烷基三甲氧基硅烷修饰溶液及疏水微胶囊的制备

在室内温度下，将48 mL无水乙醇，2 mL十六烷基三甲氧基硅烷搅拌均匀。用1%稀盐酸调节溶液的pH值至4~5，持续搅拌30 min后得到十六烷基三甲氧基硅烷表面改性溶液。

对制备好的脲醛-环氧树脂微胶囊进行表面改性，在室温下将脲醛-环氧树脂微胶囊加入到十六烷基三甲氧基硅烷改性溶液中混合均匀，低速搅拌20 min，使微胶囊表面充分改性。反应过后过滤，放入烘箱中50 °C烘干，既得就有疏水效果的改性脲醛-环氧树脂微胶囊。

### 1.4 改性脲醛-环氧树脂自修复涂层的制备

用不同型号的型号砂纸依次打磨Q235钢材，打磨后抛光。配制浓度为3%的NaOH水溶液，将经过打磨抛光后的铁片放入溶液中，超声清洗去除表面杂质。将制备好的疏水自修复微胶囊加入到有机涂层中充分搅拌，有机涂层的配比为：环氧树脂E51：2-甲基咪唑=5.0：1.5，实验制备了3种不同疏水自修复微胶囊含量的试样，分别为：5%、10%和15%。再设置一个没有涂层的空白铁片和不含微胶囊的环氧涂层铁片作为空白对照。称取详情如表1，将制备好的涂层均匀刮涂在铁片上，在50 °C烘箱中烘干12 h后得到含有疏水自修复防腐涂层的铁片。

表1 有机涂层称取质量

Tab.1 Weighing quality of organic coating

含量	环氧树脂 E51/g	改性微胶囊/g	2-甲基咪唑/g
5%	5.00	0.25	1.50
10%	5.00	0.50	1.50
15%	5.00	0.75	1.50

## 1.5 涂层的性能测试与表征

将制备的改性脲醛-环氧树脂微胶囊运用扫描电子显微镜进行观察。制备改性脲醛-环氧树脂自修复涂层，对涂层的机械性能进行测试，包括涂层的耐冲击性，柔韧性，硬度和厚度。对涂层进行水接触角测试，测试改性脲醛-环氧树脂涂层的疏水性能。电化学测试使用东华DH600B电化学工作站，采用三电极体系进行测试，工作电极为带有涂层的Q235钢片，辅助电极为铂电极(13 mm×13 mm)，参比电极为饱和甘汞电极，对不同含量微胶囊的涂层分别浸泡在3.5% NaCl (25 °C)溶液中3, 6和9 d，并测试Tafel极化曲线和电化学阻抗谱。使用盐雾箱对不同含量微胶囊的涂层进行盐雾试验，测试涂层的耐盐雾性能。盐雾箱溶液选用3.5%氯化钠溶液，实验温度设置35 °C。

## 2 结果与分析

### 2.1 改性脲醛-环氧树脂微胶囊的微观形貌

如图1为不同含量改性脲醛-环氧树脂微胶囊在扫描电镜下的形貌，可以清晰的看出5%和10%含量的改性脲醛-环氧树脂微胶囊成球形现象不明显，15%含量脲醛-环氧树脂微胶囊成形状况有明显的改善，具有球形结构形状呈现规整特性，且粒径大小适中。

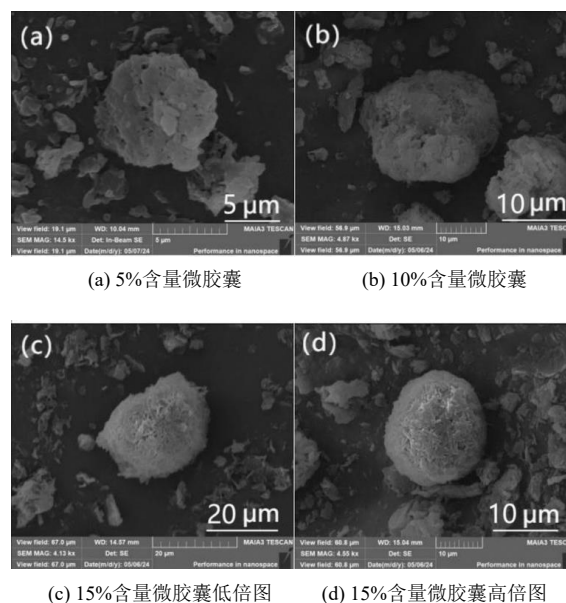


图1 微胶囊扫描电镜图

Fig.1 SEM images of the microcapsule

### 2.2 改性脲醛-环氧树脂微胶囊的热稳定性

比较了脲醛-环氧复合微胶囊与改进后的微胶

囊的耐热稳定性; 所得的TG曲线如图2所示, 两者的变化趋势一致, 说明疏水修饰对微胶囊的耐热性没有太大的影响。在到250℃的升温过程中, 两个TG曲线均保持稳定; 而在250℃以上, 两条TG曲线均出现明显的降低, 此时囊壁已破裂, 环氧树脂被剥离; 在400℃以上时, 与脲醛-环氧树脂微胶囊相比, 改性微胶囊的TG曲线有所变缓。而在600℃以上, 两条TG曲线均趋于平稳, 此时微胶囊已经完成了降解。由TG曲线可知, 所制得的脲醛-环氧复合微胶囊具有较好的耐热性能, 其所能耐受的最大温度约为250℃, 其所制得的微胶囊亦适于250℃以下使用。

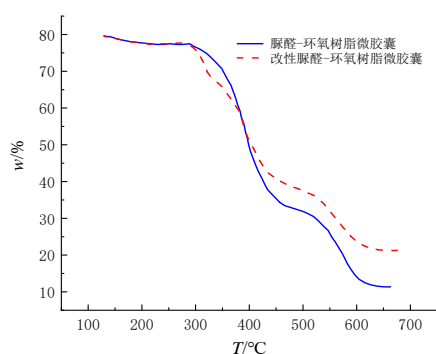


图2 微胶囊的热稳定测试

Fig.2 Thermal stability test of microcapsules

### 2.3 改性脲醛-环氧树脂自修复涂层的机械性能

耐冲击性分析: 采用ASTM D2794—2008、GB/T3142—2008、EN 10045—2标准测试方法。在受冲击后, 漆膜材料没有出现任何破坏现象, 破坏程度为0%。漆膜材料的耐力程度为90%, 说明材料表面很小破坏程度, 可以继续正常使用。结果为本次检测的漆膜材料具有良好的冲击性能和耐力程度, 经受冲击力作用后仍然可以正常使用。

涂层的柔韧性分析: 根据GB/T 1731标准对涂层进行柔韧性测试, 轴棒直径分别为2、4、6、8、10和12 mm。能够在直径为2 mm轴棒下弯曲的涂层柔韧性最好, 12 mm的最差。结果表明, 涂层柔韧性良好, 弯曲直径为2 mm。

涂层的硬度分析: 硬度测试是根据ASTM D3363将涂层样本安置于平坦的表面上。执笔于铅笔, 确保其与样本表面形成一个预定角度(笔尖朝向观察者), 然后以逆时针方向(相对于操作者)划出一条明确的线条。从最硬的铅笔开始, 逐步递减至硬度较低的铅笔, 直至遇到以下任一条件才停止。首先, 铅笔不会穿透或划破涂层, 这取决于其硬度; 其次, 铅笔不会造成涂层磨损, 同样考虑了其硬度

特性。对涂层进行硬度测试, 涂层硬度在2~3 H之间, 表明其具有较高的硬度。

涂层的厚度分析: 在本次实验中, 我们根据GB/T13452.2—92的方法6轮规技术来进行精确的厚度测定。轮规主要构成三个同心圆盘, 其中两侧的圆盘尺寸相等, 而中央圆盘具有偏心设计, 其半径相对较短。这种布局确保了三个圆盘在半径方向上的间距达到最大化。圆盘周外围装有刻度标记, 用于明确标识各个间隙对应的读数。进行厚度测试, 经检测涂层厚度为0.02 mm。

### 2.4 改性脲醛-环氧树脂自修复涂层的疏水性能测试

如图3所示, 在未加微胶囊的环氧树脂涂层和加入改性微胶囊的智能涂层上滴加水滴, 用接触角测试仪比较其接触角大小, 未加微胶囊的环氧树脂涂层与水滴的接触角为35.5°(如图(a)), 添加改性微胶囊的智能涂层与水滴的接触角为60.2°(如图(b)); 发现智能涂层的接触角明显大于普通涂层, 说明智能涂层拥有良好的疏水效果。

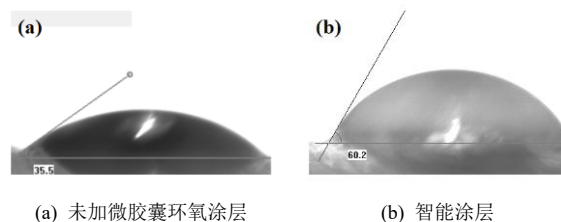


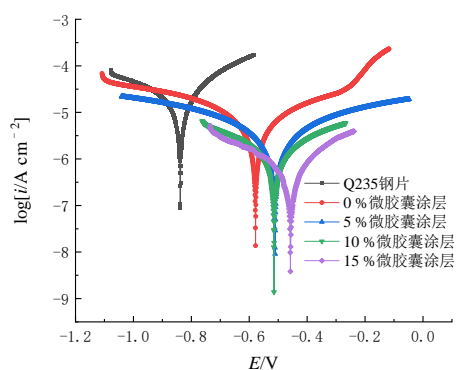
图3 接触角测试

Fig.3 Contact angle test

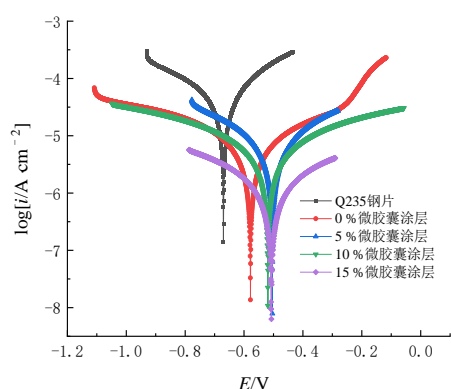
### 2.5 改性脲醛-环氧树脂自修复涂层的电化学性能测试

用Tafel曲线对试样进行了腐蚀电流的研究, 由此可以对腐蚀速度进行分析; 图4是在模拟的海洋环境3、6和9 d的极化曲线对比, 可以明显的比较出, 无涂料时, 钢板表面的腐蚀电流要比涂有涂料的高得多, 对于三天腐蚀时间的腐蚀电流大小依次为Q235钢片>0%微胶囊>5%微胶囊>10%微胶囊>15%微胶囊。同样分析六天腐蚀(图4(b))和九天腐蚀(图4(c))的腐蚀电流大小也能得到近似的结果; 研究发现, 双疏脲醛-环氧复合微胶囊型复合涂料可以有效地降低铁片在海洋环境下的腐蚀, 且双疏脲醛-环氧复合微胶囊型复合涂料对碳钢的抗蚀性也有所改善, 而采用双疏脲醛-环氧复合微胶囊型复合涂料的碳钢相较于无包覆层, 其耐腐蚀能力均明显升高, 表明该双疏脲醛-环氧复合微胶囊型智能涂层具有明显

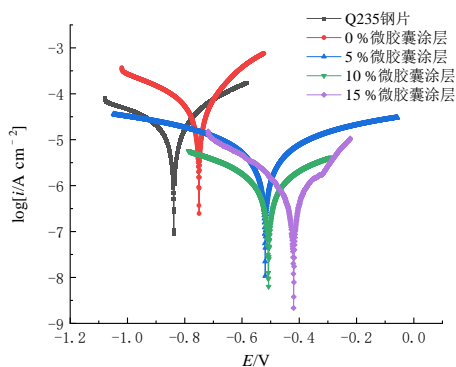
的抗腐蚀性。



(a) 浸泡时间 3 d



(b) 浸泡时间 6 d



(c) 浸泡时间 9 d

图 4 不同微胶囊含量的智能涂层在模拟海水中浸泡一段时间后的 Tafel 曲线

Fig.4 Tafel curves of smart coatings with different microcapsule contents immersed in simulated seawater for some time

如图所示,对在模拟海水中浸泡9 d的5%、10%和15%微胶囊含量的智能涂层进行交流阻抗测试,15%微胶囊含量的智能涂层的阻抗弧半径在每一时间点都大于另两种涂层样品,说明其耐蚀性能最好。原因是微胶囊在经过腐蚀后表面破损,其中包裹的环氧树脂流出达到自修复的效果,提高了涂层的耐蚀性能。

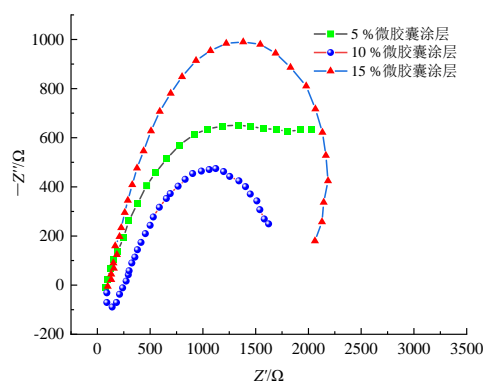
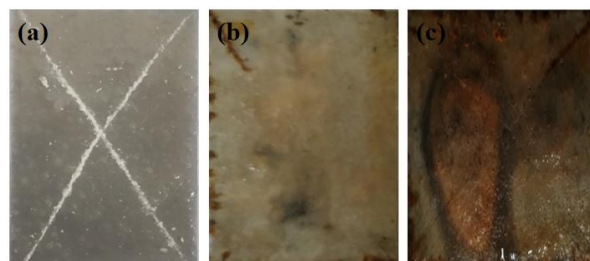


图 5 在模拟海水中浸泡 9 d 的三种智能涂层的交流阻抗图

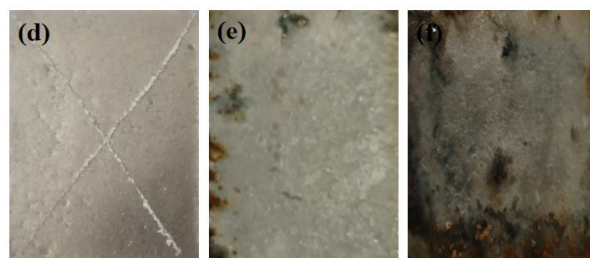
Fig.5 EIS diagrams of three smart coatings soaked in simulated seawater for 9 days

## 2.6 改性脲醛-环氧树脂自修复涂层的耐盐雾测试

将不含有微胶囊涂层的试片与含有15%改性脲醛-环氧树脂微胶囊涂层的试片进行划痕处理,放置于盐雾箱中,盐雾箱溶液为3.5%氯化钠溶液,如图6所示,(a)~(c)均为不含微胶囊的钢片在0、7和14 d的盐雾实验图,可以清楚的看到不含有微胶囊的试片随着时间的推移腐蚀情况较为严重,而添加15%改性微胶囊涂层的试片腐蚀情况有较明显的改善,腐蚀情况较轻。



(a) 0 d-有机涂层 (b) 7 d-有机涂层 (c) 14 d-有机涂层



(d) 0 d-智能涂层 (e) 7 d-智能涂层 (f) 14 d-智能涂层

图 6 不含微胶囊的有机涂层和 15%微胶囊含量的智能涂层在盐雾试验中的表面状态

Fig.6 Surface state of organic coating without microcapsules and smart coating with 15% microcapsule content in the salt spray test



### 3 结论

(1) 向壁材中加入正辛醇可以当作消泡剂, 选用间苯二酚作为固化促进剂, 以尿素和甲醛合成脲醛预聚体为壁材, 环氧树脂E51为芯材, 反应温度为 70 °C 反应 4 h, 搅拌速度为 250 r/min。该状态下微胶囊可以正常合成, 且胶囊成功包裹住环氧树脂, 且无粘连现象发生。

(2) 对智能涂层的机械性能进行测试以及对不含微胶囊的有机涂层和智能涂层进行接触角测试, 发现智能涂层对水滴的接触角要远大于普通有机涂层, 证明本智能涂层具有疏水性能。

(3) 对智能涂层进行盐雾试验和电化学测试, 发现其具有较高的耐腐蚀性能, 且在模拟盐水中浸泡过程中, 也在进行自修复, 15%微胶囊含量的智能涂层的自修复效果最好, 腐蚀电位越来越低, 达到了自修复功能, 且耐腐蚀性能良好。

### 参考文献

- [1] White S R, Sottos N R, Geubelle P H, et al. Autonomic healing of polymer composite[J]. *Nature*, 2001, 409(3): 794-797.
- [2] 高旭. 电泳沉积制备硅基复合涂层和性能研究[C]//中国腐蚀与防护学会. 第十二届全国腐蚀与防护大会论文集. 上海: 上海电力大学, 2023: 4. DOI:10.26914/c.cnkihy.2023.045661.
- [3] Yi H, Deng Y H, Wang C Y. Pickering emulsion-based fabrication of epoxy and amine microcapsules for dual core self-healing coating[J]. *Composite Science Technology*, 2016, 133(14): 51-59.
- [4] 康瑞瑞, 方大庆, 陈财洋, 等. 智能涂层概述及其研究进展[J]. *涂料业*, 2024, 54(1): 66-73.
- [5] 白生宝, 肖迎春, 刘马宝. 智能涂层传感器监测裂纹的工程适用性[J]. *无损检测*, 2015, 37(1): 42-44.
- [6] 朱力华, 张大全, 高立新. 智能防腐涂层的研究进展[J]. *腐蚀科学与防护技术*, 2015, 27(2): 203-206.
- [7] 许超, 肖调兵, 乔泽, 等. 智能防腐涂层的研究进展及其在国内核电领域的应用前景[J]. *腐蚀与防护*, 2023, 44(4): 65-71, 81.
- [8] Carolyn D. Procedures developed for self-repair of polymer matrix composite materials[J]. *Composite Structures*, 1996, 35(3): 263-269.
- [9] Newnham R E, Ruschau G R. Electromechanical properties of smart materials[J]. *Journal of Intelligent Material Systems & Structures*, 1993, 4(3): 289-294.
- [10] Motuku M, Janowski G M, Vaidya U K. Self-repairing approaches for resin infused composites subjected to low velocity impact[C]//ASME Mechanical Engineering Congress and Exposition. 1999.
- [11] 方征平, 羊海棠, 徐立华, 等. 聚合物基复合材料自修复体系的构成与修复机制分析[J]. *航空材料学报*, 2006, 26(3): 335-336.
- [12] 韩磊, 毛倩瑾, 伍文文, 等. 吸水性微胶囊对砂浆早期抗裂性的影响[J]. *混凝土世界*, 2022(6): 10-15.
- [13] Sanchez-Silva L, Lopez V, Cuenca N, et al. Poly(urea-formaldehyde) microcapsules containing commercial paraffin: in situ polymerization study[J]. *Colloid and Polymer Science*, 2018, 296 (9): 1449-1457.
- [14] 何静. 聚脲甲醛微胶囊的制备与研究[D]. 西安: 陕西科技大学, 2012.
- [15] 李海燕. 脲醛树脂微胶囊表面改性及对环氧树脂的自修复性能研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2010.
- [16] 董金虎, 贺志荣, 魏兴玲, 等. 脲醛树脂包覆环氧树脂微胶囊的制备及性能研究[J]. *中国塑料*, 2014, 28(11): 73-77.
- [17] Huang Q Z, Gong S, Han W Q, et al. Preparation of TTO/UF resin microcapsule via in situ polymerisation and modelling of its slow release[J]. *Journal of Microencapsulation*, 2020, 37(4): 297-304.
- [18] Arshady R. Preparation of microspheres and microcapsules by interfacial polycondensation techniques[J]. *Journal of Microencapsulation*, 1989, 6(1): 13-28.
- [19] Ji X P, Li J, Hua W L, et al. Preparation and performance of microcapsules for asphalt pavements using interfacial polymerization[J]. *Construction and Building Materials*, 2021(289): 123179.
- [20] Rozynek Z, Bielas R, Jozefczak A. Efficient formation of oil-in-oil Pickering emulsions with narrow size distributions by using electric fields[J]. *Soft Matter*, 2018, 14(24): 5140-5149.