

形状记忆环氧树脂/聚二甲基硅氧烷@ZnO@SiO₂自修复超疏水涂层及其防腐性能

赵亚梅 曹婷婷 丁思奇 霍梦丹 陈丽

Self-healing superhydrophobic shape memory epoxy resin/polydimethylsiloxane@ZnO@SiO₂ coating and its anticorrosion performance

ZHAO Yamei, CAO Tingting, DING Siqi, HUO Mengdan, CHEN Li

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20220506.002>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

SiC/Al复合材料超疏水表面的制备

Preparation of superhydrophobic surface based on SiC/Al composite

复合材料学报. 2017, 34(1): 129–134 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20160329.001>

功能化纳米TiO₂/环氧树脂超疏水防腐复合涂层的制备与性能

Preparation and properties of functionalized nano-TiO₂/epoxy resin superhydrophobic anticorrosive composite coating

复合材料学报. 2021, 38(12): 3971–3985 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20210309.001>

共价功能化石墨烯超疏水防腐复合涂层材料的制备

Preparation of covalently functionalized graphene superhydrophobic anticorrosive composite coating materials

复合材料学报. 2021, 38(10): 3236–3246 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20210208.002>

超疏水、自清洁涂层对建筑墙体的防护

Superhydrophobic and self-cleaning coating for building wall protection

复合材料学报. 2018, 35(12): 3271–3279 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20180314.001>

含氟聚芳醚酮超疏水涂层及其性能

Fluorinated poly(aryl ether ketone) superhydrophobic coatings and their properties

复合材料学报. 2021, 38(12): 4004–4013 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20210210.005>

自清洁、防雾聚氨酯-SiO₂复合超亲水透明涂层的制备与表征

Preparation and characterization of polyurethane-SiO₂ composite super-hydrophilic transparent coating with self-cleaning and anti-fog

复合材料学报. 2020, 37(1): 191–197 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20190505.004>

DOI: 10.13801/j.cnki.fhclxb.20220506.002

形状记忆环氧树脂/聚二甲基硅氧烷@ZnO@SiO₂ 自修复超疏水涂层及其防腐性能



分享本文

赵亚梅*, 曹婷婷, 丁思奇, 霍梦丹, 陈丽

(西安工程大学 环境与化学工程学院, 西安 710060)

摘要: 本文针对环氧树脂基类超疏水防腐涂层的物理损伤修复速度较慢, 并结合不锈钢金属长期处于高湿高盐等环境下高效防腐与保护的的实际应用需求, 以微晶蜡强化的形状记忆环氧树脂涂层 (SMEP) 为底层, 以超疏水材料聚二甲基硅氧烷 (PDMS)@ZnO@SiO₂(PZS) 为表层, 基于双层设计制备了一种较快修复机械损伤、不锈钢持久防腐的自修复超疏水涂层 SMEP/PDMS@ZnO@SiO₂(SMEP/PZS), 并着重对其修复前后 SMEP/PZS 涂层的润湿性、耐蚀性及其自修复与防腐机制等进行了深入探讨。结果表明, SMEP/PZS 涂层具有良好的超疏水性及自清洁等相关性能, 其超疏水性随着低表面能物质全氟癸基三甲氧基硅烷 (PFDTMS) 含量增加而增强, 水接触角、滚动角最佳可达 157.6°和 2.6°。其次, SMEP/PZS 涂层有较快的自修复能力, 将该机械模拟的受损涂层于 85℃ 下在 20 min 较短时间内进行修复, 其最佳机械划痕由 45 μm 缩小至 1.0 μm, 修复率达 97.8%。此外, SMEP/PZS 涂层表现良好的耐蚀性, 且将修复后的该涂层置于 3.5wt% NaCl 溶液中浸泡 14 天后, 其耐腐蚀性接近于原始涂层。将 SMEP/PZS 涂层涂覆在不锈钢基底上, 在 3.5wt% NaCl 溶液中所测点蚀电位 E_b 与裸不锈钢的相比正移近 10 倍, 维钝电流密度 I_p 下降 2 个数量级, 对 304 不锈钢基底具有相对更为持久的防腐与保护。最后, 进一步探讨了 SMEP/PZS 涂层的自修复与防腐蚀机制。

关键词: 超疏水; 自修复功能化; 涂层耐蚀性; 不锈钢防腐; 自清洁

中图分类号: O631; O69

文献标志码: A

文章编号: 1000-3851(2022)12-5946-12

Self-healing superhydrophobic shape memory epoxy resin/polydimethylsiloxane@ZnO@SiO₂ coating and its anticorrosion performance

ZHAO Yamei*, CAO Tingting, DING Siqi, HUO Mengdan, CHEN Li

(School of Environmental and Chemical Engineering, Xi'an Polytechnic University, Xi'an 710060, China)

Abstract: In this paper, based on the two-layer design, a self-healing superhydrophobic coating self-healing shape memory epoxy resin (SMEP)/polydimethylsiloxane (PDMS)@ZnO@SiO₂ (SMEP/PZS) that could quickly repair physical damages and durably corrosion resistance of stainless steel was prepared. Aiming to solve the slow physical damage repair of epoxy-based superhydrophobic anti-corrosion coatings, and integrate with the practical application requirements of high efficiency anticorrosion and protection of stainless steel in high humidity and high salt environment for a long time. The double-layer coating was designed by combination of a SMEP and a superhydrophobic material PDMS@ZnO@SiO₂ (PZS). Furthermore, the wettability, corrosion resistance, self-healing and corrosion resistance mechanism of SMEP/PZS coating before and after repairing were discussed in detail. The results show that SMEP/PZS coating has excellent superhydrophobicity and self-cleaning properties, and its superhydrophobicity increases with the increase of perfluorodecyltrimethoxysilane (PFDTMS) content, its optimal water contact angle and rolling angle are 157.6° and 2.6°. Secondly, SMEP/PZS coating has a faster self-healing ability, the

收稿日期: 2022-02-14; 修回日期: 2022-04-08; 录用日期: 2022-04-23; 网络首发时间: 2022-05-07 09:09:04

网络首发地址: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20220506.002>

基金项目: 国家自然科学基金 (22008187); 国家级大学生创新创业训练计划项目 (2021107009035); 陕西省教育厅项目 (19JC017); 西安市科技计划项目 (2020KJRC0025)

通信作者: 赵亚梅, 博士, 副教授, 硕士生导师, 研究方向为超疏水材料 E-mail: zhaoyameihp@126.com

引用格式: 赵亚梅, 曹婷婷, 丁思奇, 等. 形状记忆环氧树脂/聚二甲基硅氧烷@ZnO@SiO₂ 自修复超疏水涂层及其防腐性能 [J]. 复合材料学报, 2022, 39(12): 5946-5957.

ZHAO Yamei, CAO Tingting, DING Siqi, et al. Self-healing superhydrophobic shape memory epoxy resin/polydimethylsiloxane@ZnO@SiO₂ coating and its anticorrosion performance[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2022, 39(12): 5946-5957(in Chinese).

best mechanical scratches of SMEP/PZS coating are reduced from 45 μm to 1.0 μm in a shorter time of 20 min at 85 $^{\circ}\text{C}$, and the repair rate reaches 97.8%. In addition, the SMEP/PZS coating shows good corrosion resistance, and after the repaired coating is immersed in 3.5wt% NaCl solution for 14 days, its corrosion resistance is closed to the original coating. When the SMEP/PZS coating is coated on the stainless steel substrate, the pitting corrosion potential E_b measured in 3.5wt% NaCl solution has increased by nearly 10 times compared with that of the bare stainless steel, and the passive current density I_p has decreased by 2 orders of magnitude, showing relatively longer corrosion resistance and protection for 304 stainless steel substrate. Finally, the self-healing and anti-corrosion mechanism of SMEP/PZS coating is further discussed.

Keywords: superhydrophobicity; self-healing functionalization; coating corrosion resistance; stainless steel anticorrosion; self-cleaning

全球每年因腐蚀造成的金属损失量占全年金属总产量的 20%~40%，约为自然灾害损失的 4 倍左右^[1-2]。与常用的阳极保护、缓蚀剂、有机涂层等^[3]防腐方法不同，超疏水防腐涂层因其表面独特的润湿性，能够在固-液界面处形成空气夹层，腐蚀性介质难以浸入涂层内部^[4]，使其具有一定的耐腐蚀、防污等性能，为高盐高湿等特殊条件下金属防腐与保护提供了一种新思路与方法。然而，超疏水防腐涂层在实际应用过程中不可避免地会遭受化学或物理损伤，若不能得到及时修复，容易导致涂层丧失其超疏水及相关的耐腐蚀等性能。

最近研究表明，通过超疏水防腐涂层的自修复功能化，在光、热等刺激下能够恢复其受损表面及功能，实现金属防腐与保护并延长其使用寿命^[5-7]。目前关于超疏水涂层的自修复研究主要基于低表面能组分迁移、自愈合剂释放等，然而这种自修复仅针对由 O₂ 等离子体造成的化学损伤^[8-10]，对于在应用过程中造成的物理损伤修复通常无效。超疏水防腐涂层的物理损伤通常是由于机械划伤、表面磨损及相互碰撞等造成的，在实际应用中更常见，但其相关报道与化学损伤修复研究相比较少^[11-12]。目前超疏水涂层的物理损伤修复主要通过分子间氢键、动态共价键作用和引入形状记忆聚合物等实现。其中，通过分子间作用来修复超疏水涂层的物理受损区域，存在原料需具有特定官能团、种类有限且制备过程复杂的问题。而在超疏水涂层中引入环氧树脂、聚氨酯等形状记忆性聚合物(SMPs)^[13-17]，无需引入化学可逆键或交联点，可以在热刺激下诱导其形状记忆效应使涂层恢复至原始形状，同时制备过程相对简单且成本较低。Zhao 等^[18]以镁合金为基底，利用环氧树脂和全氟改性的纳米 SiO₂ 制备了自修复超疏水涂层，该涂层受到机械划伤后，需经两步加热

60 min 才可修复其受损表面。Zhang 等^[19]以环氧树脂和凹凸棒土(ATP)、缓蚀剂苯丙三氮唑(BTA)为主要原料，制备了用于镁合金防腐的自修复超疏水涂层，该受损涂层需加热 60 min 后才可恢复其超疏水性、防腐性能等。然而，目前基于形状记忆环氧树脂型自修复超疏水涂层研究主要集中于镁合金基底，且存在修复时间较长等难题。

本文针对目前环氧树脂基超疏水防腐涂层的物理损伤修复时间较长，结合不锈钢这种常用金属长期处于高湿高盐等环境下极易发生腐蚀等实际问题，制备一种用于不锈钢基底防腐的自修复超疏水双层涂层微晶蜡强化的形状记忆环氧树脂涂层(SMEP)/聚二甲硅氧烷(PDMS)@ZnO@SiO₂(SMEP/PZS)。通过在环氧树脂基底层 SMEP 中引入低熔点物质微晶蜡，基于环氧树脂的形状记忆效应与微晶蜡熔融流动，双重加快底层自修复并快速带动 PDMS@ZnO@SiO₂(PZS)表层愈合。基于 PZS 超疏水表层与 SMEP 自修复底层的特点及其各自耐蚀性的优势，提升 SMEP/PZS 涂层对不锈钢防腐与保护。在此基础上，探讨该涂层在不锈钢基底上的自修复与防腐机制。

1 实验材料及方法

1.1 原材料

无水乙醇、乙酸乙酯、NaCl 购自天津市富宇精细化工有限公司；SiO₂((30 $\pm$ 10) nm)、ZnO((30 $\pm$ 10) nm)、微晶蜡、双酚 A 二缩水甘油醚(DGEBA)、新戊二醇二缩水甘油醚(NGDE)、聚醚胺(D-230)、全氟癸基三甲氧基硅烷(PFDTMS)、胺固化剂(脂肪族，胺值 600~700 mg KOH/g，黏度(25 $^{\circ}\text{C}$: 80~150 mPa·s))、十二烷基苯磺酸钠(纯度 90%)购自上海麦克林生化科技有限公司；PDMS (PDMS-SYLGARD 184)及其固化剂购自道康宁；304 不锈钢(40 mm $\times$ 20 mm $\times$ 1 mm)购自深圳市入君怀贸易有限公司。所有试剂均为分析纯，无需进一步纯

化直接使用，实验中所使用到的水均为超纯水。

1.2 SMEP 自修复涂层的制备

将 0.85 g DGEBA 于 65℃ 预热 30 min 后，加入 0.54 g NGDE、0.56 g D-230、0.5 g 胺固化剂及 3 mL 乙酸乙酯，磁力搅拌至体系均一透明后加入 0.05 g SiO₂ 纳米填料和 2 mL 乙酸乙酯，继续磁力搅拌 0.5 h 得到淡黄色浊液 A。同时，在 85℃ 下使用 5 mL 正己烷完全热熔 0.5 g 微晶蜡，再加入 0.025 g 十二烷基苯磺酸钠，磁力搅拌 0.5 h 后得到白色浊液 B。将 A、B 混合搅拌至一定黏度即得到形状记忆环氧树脂混合液 SMEP，将其涂覆于 304 不锈钢基底上，在 70℃ 下固化 5 h 即得到 SMEP 涂层。

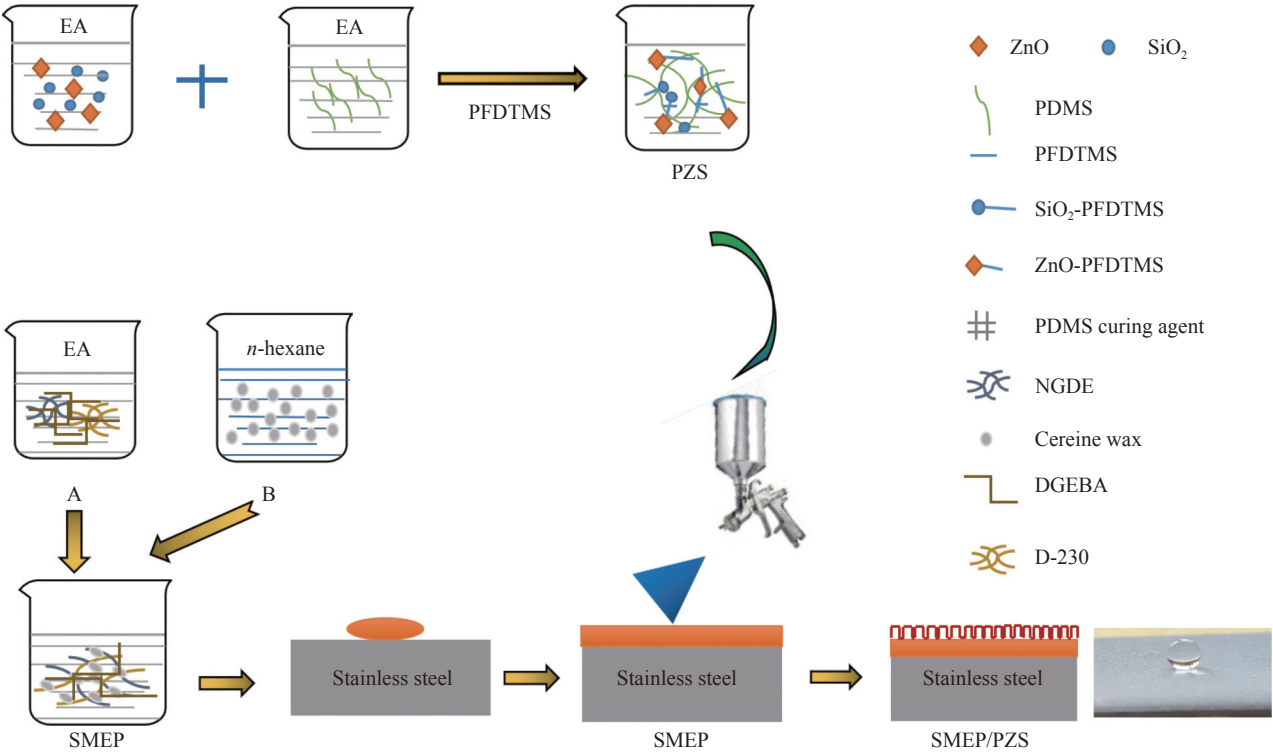
1.3 PDMS@ZnO@SiO₂ (PZS) 超疏水涂层的制备

0.5 g ZnO((30±10) nm) 和 0.5 g SiO₂((30±10) nm) 与 10 mL 乙酸乙酯超声混合 20 min，向其中加入 0.1 g·mL⁻¹ PDMS/乙酸乙酯溶液，在温度为 35℃ 下

磁力搅拌混合体系 ($r=400\text{ r/min}$) 20 min，再加入 0.1 g PDMS 固化剂 (PDMS 和固化剂质量比为 10 : 1) 和不同量的 PFDTMS，继续搅拌并反应 1 h 后得到白色的超疏水分散液 PZS，将其用 HD-470 喷枪喷涂于不锈钢基底上即可得到 PZS 涂层。

1.4 SMEP/PDMS@ZnO@SiO₂ (SMEP/PZS) 自修复超疏水涂层的制备

SMEP/PZS 自修复超疏水涂层的制备流程如图 1 所示，以 304 不锈钢为基底 (40 mm×20 mm×1 mm)，涂覆一层厚度约为 (450±10) μm 的自修复 SMEP 作为底层，并在 70℃ 下固化 5 h。在此基础上，采用 HD-470 喷枪在 15 cm 的距离和 0.2 MPa 的压力下，将 2 mL 超疏水悬浮液 PZS 喷涂于 SMEP 自修复涂层表面，在 70℃ 下固化 3 h 后，最终形成厚度为 (500±10) μm 的 SMEP/PZS 自修复超疏水涂层。



PFDTMS—Perfluorodecyltrimethoxysilane; NGDE—Neopentyl glycol diglycidyl ether; DGEBA—Bisphenol A diglycidyl ether; D-230—Polyetheramine D-230; EA—Ethyl acetate

图 1 形状记忆环氧树脂 (SMEP)/聚二甲基硅氧烷 (PDMS)@ZnO@SiO₂ (SMEP/PZS) 涂层的制备过程示意图

Fig. 1 Preparation process of shape memory epoxy resin (SMEP)/polydimethylsiloxane (PDMS)@ZnO@SiO₂ (SMEP/PZS) coating

1.5 表征与分析

采用美国热电公司的 Nicolet 5700 傅立叶变换红外光谱仪测定 SMEP、PZS 的特征官能团，用干燥的 KBr 压片法进行测试，波长测试范围为 500~

4 000 cm⁻¹。采用日本日立 FlexSEM1000 扫描电镜对所制备的 SMEP/PZS 涂层的表面形貌和修复情况进行表征，加速电压 3 kV，测试前对样品进行喷金处理。采用德国 Kruss 的 DSA100 接触角测量

仪对涂层的润湿性进行表征，液滴体积为 5 μL，测量 5 次求平均值。采用法国 Bio-logic 的 VSP-300 电化学工作站，通过交流阻抗谱 (EIS) 和极化曲线 (TP) 分别评价涂层耐蚀性、不锈钢防腐性能。用传统的三电极系统，以 3.5wt% NaCl 溶液为电解液，铂电极 (1.0 mm×1.0 mm×0.1 mm) 为对电极，饱和甘汞电极为参比电极，不锈钢涂层为工作电极，暴露表面积为 1 cm²，测试频率为 10⁻²~10⁵ Hz。在 -250 至 50 mV 范围内以 1 mV·s⁻¹ 的速率记录极化曲线，并通过 EIS 对修复后的 SMEP/PZS 涂层进一步分析表征。通过 SEM 标尺和 PS 标尺工具对涂层的划痕宽度进行 5 次测量，求其平均值。

2 结果与讨论

2.1 SMEP/PDMS@ZnO@SiO₂ (SMEP/PZS) 涂层的润湿性与表面形貌

接触角与滚动角是评价涂层表面润湿性的重要指标，若涂层表面润湿性低，液滴在其表面不易扩散且易滚落，所测表面的接触角大、滚动角小，具有较强疏水性。表 1 为 4 种超疏水涂层

PZS (质量比 PDMS : ZnO : SiO₂ =2 : 1 : 1)、4 种自修复超疏水涂层 SMEP/PZS 的水接触角及滚动角。可知 8 种涂层均具有超疏水性。与单独喷涂 PZS 涂层相比，在不锈钢基底上依次涂覆自修复涂层 SMEP 与超疏水涂层 PZS，所得到的 SMEP/PZS 涂层超疏水性略有降低。将其浸泡于 3.5wt% NaCl 溶液 12 h 后，未添加 PFDTMS 的 SMEP/PZS 和 PZS 涂层丧失了其超疏水性，随着其中低表面能物质 PFDTMS 的增加，PZS、SMEP/PZS 涂层的润湿性得到提升。这可能是当涂层中 PFDTMS 含量较多时，纳米粒子表面的羟基与全氟硅烷水解的羟基之间缩合作用更完全，使其表面的亲水性基团被大量的 -CF₂CF₃ 基团所取代，导致涂层疏水性较好，因此可以起到对金属的防腐保护作用。此外，由图 2 的 PZS 超疏水涂层 FTIR 图谱看出，伴随 3 400 cm⁻¹ 处纳米粒子 -OH 特征峰的消失，由于 ZnO 和 SiO₂ 纳米颗粒上的羟基被 -CF₂CF₃ 疏水性基团取代，在 1 470 cm⁻¹ 处出现了 PFDTMS 中 C—F 键的特征峰，这是 PZS 超疏水涂层和 SMEP/PZS 涂层具有超疏水性的关键因素之一。

表 1 PZS 和 SMEP/PZS 涂层表面的水接触角 (CA) 及滚动角 (SA)

		PZS				SMEP/PZS			
		0wt%	7wt%	21wt%	42wt%	0wt%	7wt%	21wt%	42wt%
Unsoaked	CA/(°)	151.8	154.1	156.7	159.4	150.9	153.6	155.9	157.6
	SA/(°)	6.9	4.6	3.6	1.8	7.8	5.3	3.9	2.6
Soaked 12 h	CA/(°)	149.1	152.1	154.5	155.8	148.9	151.9	153.8	155.4
	SA/(°)	12.6	6.5	5.0	4.1	13	6.4	5.2	4.4

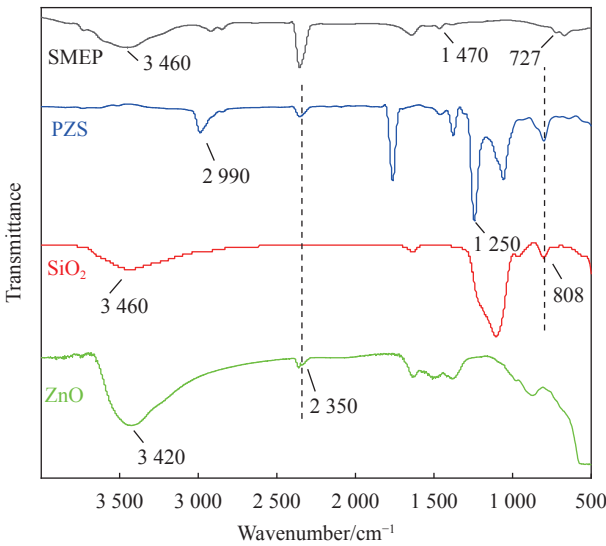


图 2 SMEP、PZS 涂层及纳米粒子的 FTIR 图谱

Fig. 2 FTIR spectra of the SMEP, PZS coating and nanoparticles

图 3 为 500 倍的 SMEP/PZS、SMEP、PZS 涂层表面形貌，其中左上角为其 1 000 倍的表面形貌。图 3(a) 中 SMEP 自修复涂层的表面较光滑，且含有丰富的氮/氧亲水性基团^[20-21]，水接触角 CA_{去离子水}仅为 86.6°，表现出亲水性。由图 3(b)~3(g) 可知，涂层表面形貌均为典型 Cassie-Baxter 模型^[18] 的超疏水微纳米粗糙结构，且随着涂层中低表面能物质的增多，表层变得相对致密与颗粒分布更均匀。然而，将涂层表面形貌放大 1 000 倍后观察，与在光滑的不锈钢硬基底上单独喷涂 PZS 涂层相比，若在不锈钢上先涂覆 SMEP 自修复涂层再喷涂 PZS 涂层 (图 3(e)~3(g))，受 SMEP 涂层中环氧树脂具有高黏性和喷枪喷涂时压力作用，两层涂层之间的黏附增强且出现部分颗粒嵌入与聚集现象，导致 SMEP/PZS 涂层表面的致密度有所降

低，这与超疏水性略有下降的研究结果一致。此外，使用石墨粉模拟人造粉尘对自修复超疏水涂层 SMEP/PZS 进行自清洁性评价见图 4，不同含

量 PFDTMS 的原始涂层均具有自清洁能力，当 PFDTMS 含量为 42wt% 时涂层的自清洁性最好，这与该涂层的表面形貌及润湿性研究结果一致。

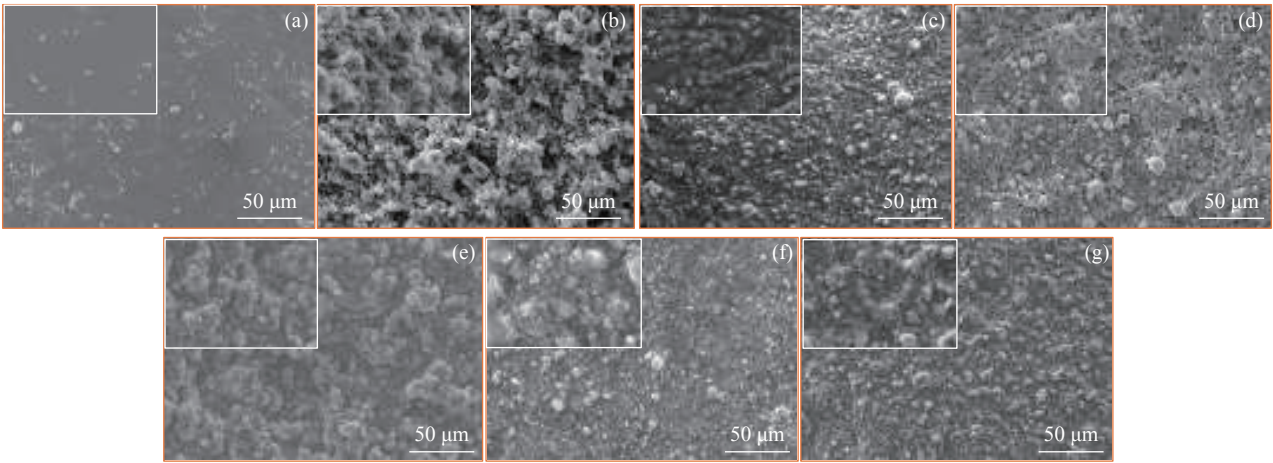


图3 SMEP 涂层 (a); 7wt% PFDTMS (b)、21wt% PFDTMS (c)、42wt% PFDTMS (d) 的 PZS 涂层; 7wt% PFDTMS (e)、21wt% PFDTMS (f) 和 42wt% PFDTMS (g) 的 SMEP/PZS 涂层的 SEM 图像

Fig. 3 SEM images of SMEP coating (a); PZS coating with 7wt% PFDTMS (b), 21wt% PFDTMS (c), 42wt% PFDTMS (d); SMEP/PZS coating with 7wt% PFDTMS (e), 21wt% PFDTMS (f), 42wt% PFDTMS (g)

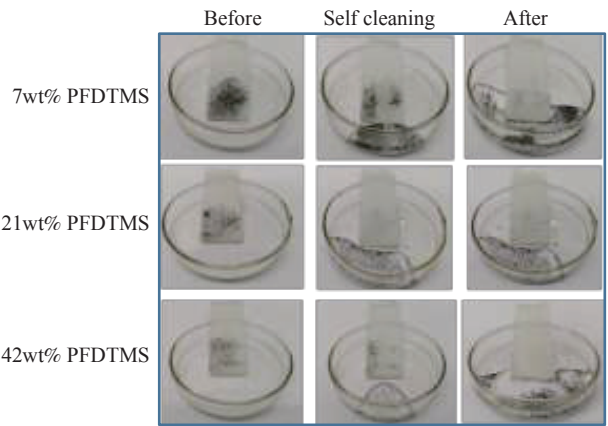


图4 不同含量 PFDTMS 的 SMEP/PZS 原始涂层的自清洁过程

Fig. 4 Self-cleaning process of SMEP/PZS original coating with different content of PFDTMS

2.2 SMEP/PZS 涂层的防腐性能

EIS 图通常用来分析涂层的耐腐蚀性能^[22]。图 5 为裸不锈钢基底和 3 种涂层在 3.5wt% NaCl 溶液中的 Nyquist 图和 Bode 图。Nyquist 图中容抗弧半径越大，电荷转移电阻越大，对电解质中腐蚀离子的屏蔽作用越强^[17]。可知，与裸不锈钢、SMEP、PZS 涂层相比，其耐蚀性 SMEP/PZS > SMEP > PZS > 304 不锈钢。图 5(b) 中 SMEP/PZS 涂层的低频阻抗模量 ($|Z|_{0.01\text{ Hz}} = 3.6 \times 10^5 \Omega \cdot \text{cm}^2$) 最大，其 $|Z|_{0.01\text{ Hz}}$ 值代表反应电阻和溶液电阻之

和^[23-24]，反映对腐蚀性介质良好的阻隔性。图 5(c) 中 SMEP/PZS 涂层的相位角更接近 90°，可近似等效为纯电容，其耐蚀性最佳。此外，从图 5(d) 看出，随着低表面能物质 PFDTMS 含量的增加，SMEP/PZS 涂层的耐蚀性趋于上升，这与润湿性变化趋势一致。

在 304 不锈钢基底上分别涂覆 SMEP/PZS 涂层、SMEP 底层、PZS 表层，在 3.5wt% NaCl 溶液中进行动电位极化曲线测试，其动电位极化曲线及相关参数见图 6 和表 2。

由图 6 的极化曲线分析可知，在活化区域内不锈钢受活化极化控制，金属发生活性溶解腐蚀。相比于裸不锈钢，在其表面分别涂覆 3 种涂层后，通过 Tafel 外推法获得的自腐蚀电位 (E_{corr}) 出现正移，自腐蚀电流密度 (I_{corr}) 降低 1~3 个数量级，其中，涂覆 SMEP/PZS 涂层的不锈钢在 3.5wt% NaCl 溶液中的活性溶解腐蚀速率相对较小。

作为评价钝态金属防腐性能的重要指标，点蚀电位为钝态金属表面引起点状腐蚀的最低电位值，维钝电流密度反映阳极保护时钝态金属的腐蚀速率。与裸不锈钢相比，在其表面涂覆涂层后所测的点蚀电位均正向移动，维钝电流密度下降了 2 个数量级，这表明涂覆涂层后对不锈钢基底具有明显的防腐与保护作用。其中，在不锈钢表

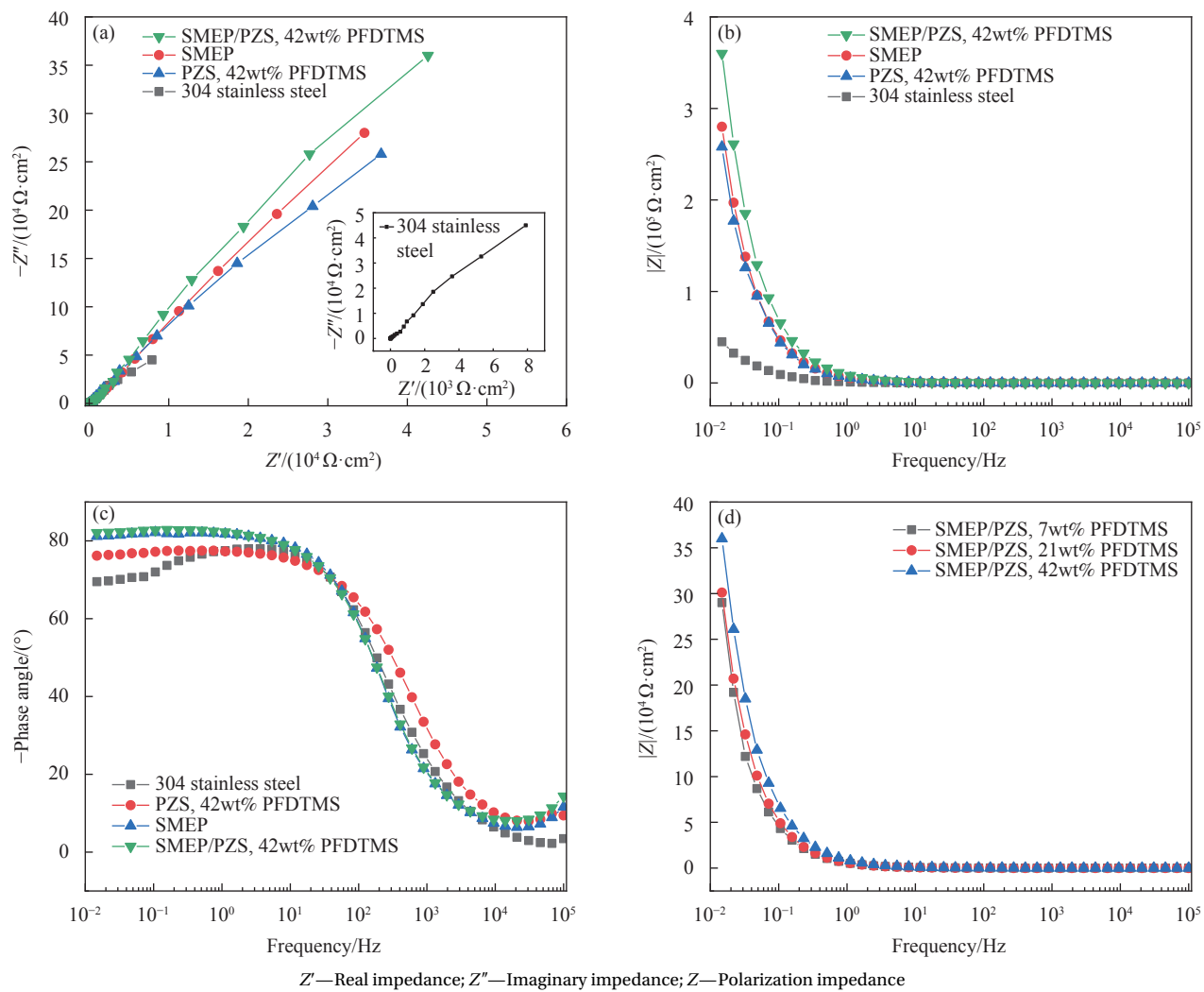


图5 裸不锈钢、PZS、SMEP 及 SMEP/PZS 涂层的交流阻抗谱：(a) Nyquist 图；(b) 阻抗模量曲线；(c) 相位角曲线；(d) 不同 PFDTMS 含量 SMEP/PZS 涂层的阻抗模量曲线

Fig. 5 Alternating current impedance spectroscopy of bare stainless steel, PZS, SMEP and SMEP/PZS coatings: (a) Nyquist diagram; (b) Impedance modulus curves; (c) Phase angle curves; (d) Impedance modulus curves of SMEP/PZS with different content of PFDTMS

面单独涂覆 SMEP 底层或 PZS 表层时点蚀电位相对较小，而在不锈钢表面依次涂覆 SMEP 底层和 PZS 表层形成 SMEP/PZS 双层涂层时，其点蚀电位提升了近 10 倍。相对而言，对于涂覆 SMEP/PZS 涂层的不锈钢，其点蚀电位达到最高 ($E_b=0.312\text{ V}$)，维钝电流密度最小 ($I_p=6.672\times10^{-6}\text{ A/cm}^2$)，且钝化区的电位范围较宽，不锈钢基底的钝化与防腐效果较好。以上结果表明 SMEP 自修复涂层与 PZS 超疏水涂层在不锈钢防腐方面具有一定的协同增效作用，这与涂层耐蚀性的变化趋势相一致。

2.3 SMEP/PZS 涂层的自修复性能

用刀片划伤涂层表面以模拟其机械受损，在 SEM 下观察受损涂层的愈合程度，图 7 为修复前

后涂层的表面形貌。由图 7(a₁)~7(d₁) 可知(横向往看)，用刀片划伤不同含量 PFDTMS 的 SMEP/PZS 涂层，所形成的机械受损宽度大约为 38~45 μm ，经 85℃ 加热 20 min 后，划痕修复至 1~10 μm ，见图 7(a₂)~7(d₂)，其中 7wt% PFDTMS 的 SMEP/PZS 涂层修复后受损宽度由 45 μm 缩小至 1 μm ，修复率达到 97.8%，划痕愈合效果最佳。与图 7(a₁)、图 7(a₂) 的 SMEP 涂层相比，在 SMEP 表面喷涂超疏水 PZS 材料后得到的 SMEP/PZS 双层涂层，其自修复性能仍然较好(图 7(b₁)~7(d₂))。其中，环氧树脂受到机械破损后，当加热温度高于其玻璃化转变温度 T_g 时，由玻璃态变为高弹态，形状记忆效应被激活，使受损涂层恢复原始形状。同时，当加热温度高于微晶蜡的熔点时，熔融微

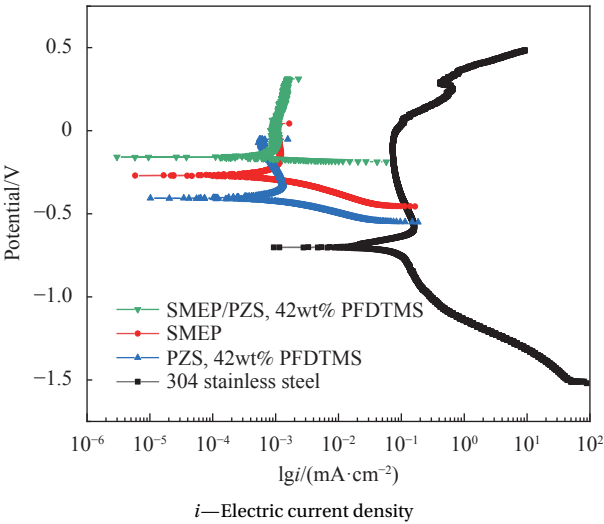


图 6 裸不锈钢和分别涂覆 PZS、SMEP 及 SMEP/PZS 涂层的不锈钢基底在 3.5wt% NaCl 溶液中的极化曲线

Fig. 6 Polarization curves of bare stainless steel and stainless steel substrates coated with PZS, SMEP and SMEP/PZS respectively in 3.5wt% NaCl solution

晶蜡的流动进一步提升底层 SMEP 的自修复性能。基于以上两者的协同作用，带动 PZS 表层的流动，

促进了整个 SMEP/PZS 涂层的自主修复，进而恢复其防腐、防污等性能。

表 3 展示了涂层修复前后的润湿性。研究表明，不同含量 PFDTMS 的 SMEP/PZS 涂层机械划伤后，涂层均丧失了超疏水性，其划伤处水接触角下降了 6.6°~11.5°，滚动角增加了 11.3°~13.5°。将受损涂层 SMEP/PZS 置于 85℃ 条件下自修复 20 min 后，其 CA 值和 SA 值接近原始涂层，重新恢复了其超疏水性。其中 PFDTMS 含量为 7wt% 的 SMEP/PZS 涂层超疏水性修复相对最好，其 CA 值由受损涂层的 147.0°恢复至 152.4°，与 SMEP/PZS 原始涂层的相比仅差 1.2°。

通过在 3.5wt% NaCl 溶液中进行 EIS 测试，根据修复后涂层耐蚀性的恢复情况进一步评价 SMEP/PZS 涂层的自修复性能。图 8 为涂层修复前后的低频阻抗模量曲线，对于涂覆 SMEP 涂层的不锈钢 (图 8(a))，其低频阻抗模量 ($|Z|_{0.01\text{ Hz}}$) 为 $2.8\times10^5\ \Omega\cdot\text{cm}^2$ ，划伤后，降至 $1.83\times10^5\ \Omega\cdot\text{cm}^2$ ，而经过热处理后，恢复至 $2.74\times10^5\ \Omega\cdot\text{cm}^2$ ，这表明 SMEP 涂层具有较好的自修复性能。而在 SMEP 表

表 2 由裸不锈钢和分别涂覆 PZS、SMEP 及 SMEP/PZS 涂层的不锈钢基底的极化曲线所得相关评价参数

Table 2 Related evaluation parameters obtained from the polarization curves of bare stainless steel and stainless steel substrates coated with PZS, SMEP and SMEP/PZS

Coating	E_{corr}/V	I_{corr}/A	E_b/V	I_p/A
304 stainless steel	-0.752	9.728×10^{-5}	0.0562	1.020×10^{-4}
PZS	-0.406	1.458×10^{-6}	-0.04	7.476×10^{-6}
SMEP	-0.269	6.042×10^{-7}	0.0455	6.783×10^{-6}
SMEP/PZS	-0.160	5.283×10^{-8}	0.312	6.672×10^{-6}

Notes: E_{corr} —Self-corrosion potential; I_{corr} —Self-corrosion current density; E_b —Pitting potential; I_p —Passive current density.

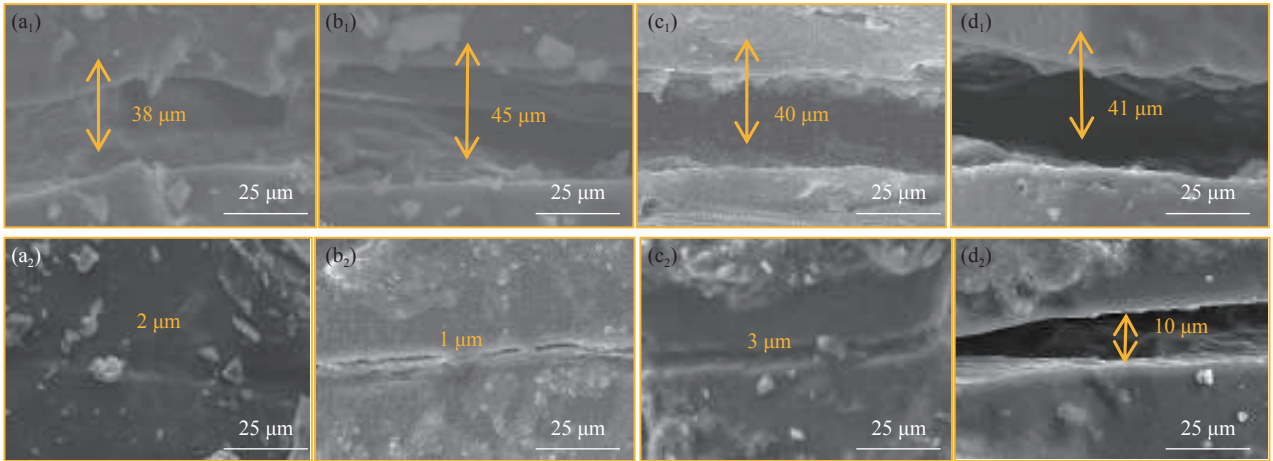


图 7 SMEP 涂层 ((a₁)、(a₂)) 和 7wt% PFDTMS((b₁)、(b₂))、21wt% PFDTMS ((c₁)、(c₂))、42wt% PFDTMS ((d₁)、(d₂)) 的 SMEP/PZS 涂层修复前后涂层的 SEM 图像 (脚标 1 为修复前，脚标 2 为修复后)

Fig. 7 SEM images of SMEP coating ((a₁), (a₂)) and SMEP/PZS coating with 7wt% PFDTMS ((b₁), (b₂)), 21wt% PFDTMS ((c₁), (c₂)), 42wt% PFDTMS ((d₁), (d₂)) before and after healing (Pin 1 is before repair, pin 2 is after repair)

表 3 修复前后不同含量 PFDTMS 的 SMEP/PZS 涂层的接触角及滚动角

	CA/(°)			SA/(°)		
	7wt%	21wt%	42wt%	7wt%	21wt%	42wt%
Original	153.6	155.9	157.6	5.3	4.9	2.6
Scratched	147.0	145.4	146.4	16.6	17.8	16.1
Healed	152.4	153.8	155.3	5.9	5.8	4.9

面喷涂不同 PFDTMS含量的 PZS 超疏水材料后，所得 SMEP/PZS 双层涂层的低频阻抗模量曲线见图 8(b)~8(d)。当 PFDTMS含量分别为 7wt%、21wt%、42wt% 时，SMEP/PZS 原始涂层的 $|Z|_{0.01\text{ Hz}}$ 分别为 2.9×10^5 、 3.01×10^5 、 $3.6\times10^5\text{ }\Omega\cdot\text{cm}^2$ ，划伤后下降至 1.96×10^5 、 1.62×10^5 、 $1.73\times10^5\text{ }\Omega\cdot\text{cm}^2$ ，经加热后其 $|Z|_{0.01\text{ Hz}}$ 值修复至接近于原始涂层，分别为 $2.88\times$

10^5 、 2.9×10^5 、 $3.14\times10^5\text{ }\Omega\cdot\text{cm}^2$ ，这表明 SMEP/PZS 涂层具有优异的机械损伤修复能力。相对而言，SMEP/PZS 双层涂层中 PFDTMS 低表面能物质含量为 7wt% 时，修复前后 SMEP/PZS 涂层的低频阻抗模量曲线的重合度最高，证明 7wt% PFDTMS 涂层的自修复性能最好，这与表面形貌和润湿性研究结果一致。

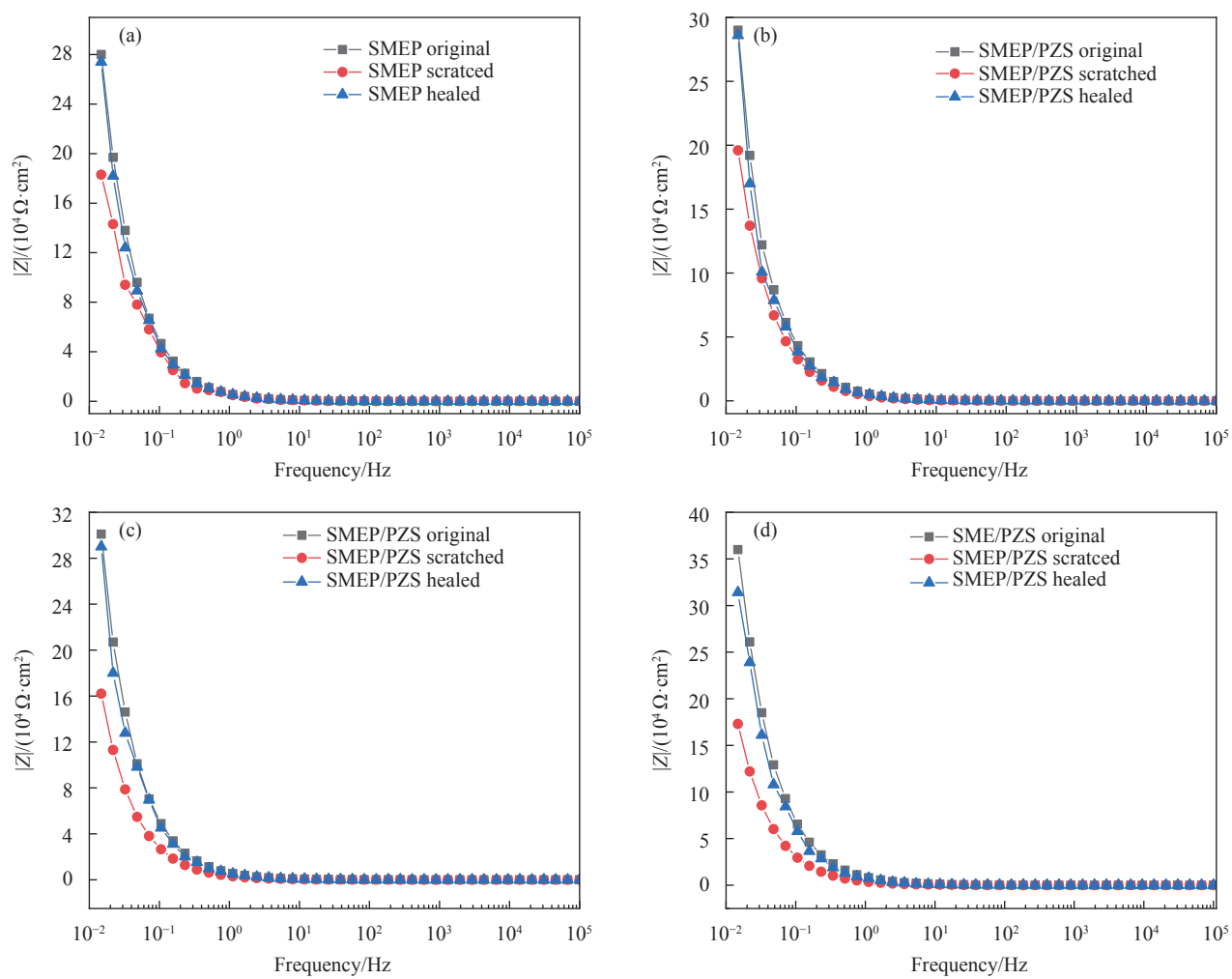


图 8 SMEP 涂层 (a) 和 7wt% PFDTMS (b)、21wt% PFDTMS (c)、42wt% PFDTMS (d) 的 SMEP/PZS 涂层修复前后的低频阻抗模量曲线

Fig. 8 Impedance modulus curves of SMEP coating (a) and SMEP/PZS coating with 7wt% PFDTMS (b), 21wt% PFDTMS (c) and 42wt% PFDTMS (d) before and after healing

2.4 自修复后 SMEP/PZS 涂层的耐腐蚀性

通过 3.5wt% NaCl 溶液浸泡试验研究修复后涂层对腐蚀性介质的阻隔性能, 经过 1 天、7 天、14 天浸泡后其低频阻抗模量值变化情况, 如图 9 所示。由图 9(a) 可知, 对于修复后 SMEP 涂层, 浸泡 1 天后, 该涂层 $|Z|_{0.01\text{ Hz}}$ 由 $2.28\times10^5\text{ }\Omega\cdot\text{cm}^2$ 降至 $1.46\times10^5\text{ }\Omega\cdot\text{cm}^2$, 随着浸泡时间的延长, 该值持续下降, 浸泡 14 天后下降至 $9.0\times10^4\text{ }\Omega\cdot\text{cm}^2$ 。而由图 9(b)~9(d) 看出, 在 SMEP 表面喷涂 PZS 后, 用

刀片划伤涂层模拟机械损伤, 对于修复后不同 PFDTMS 含量 SMEP/PZS 涂层, 其 $|Z|_{0.01\text{ Hz}}$ 值分别为 2.88×10^5 、 2.9×10^5 、 $3.14\times10^5\text{ }\Omega\cdot\text{cm}^2$, 经过 14 天浸泡后其 $|Z|_{0.01\text{ Hz}}$ 值分别减小至 1.79×10^5 、 1.23×10^5 、 $1.12\times10^5\text{ }\Omega\cdot\text{cm}^2$, 所测 $|Z|_{0.01\text{ Hz}}$ 值在数量级上未发生下降。由此可知, 与 SMEP 涂层的相比, SMEP/PZS 涂层的 $|Z|_{0.01\text{ Hz}}$ 值下降较缓慢, 其耐蚀性更好。这表明 PZS 超疏水表层与 SMEP 自修复底层对 SMEP/PZS 涂层的耐蚀性具有一定的协同增效作用。

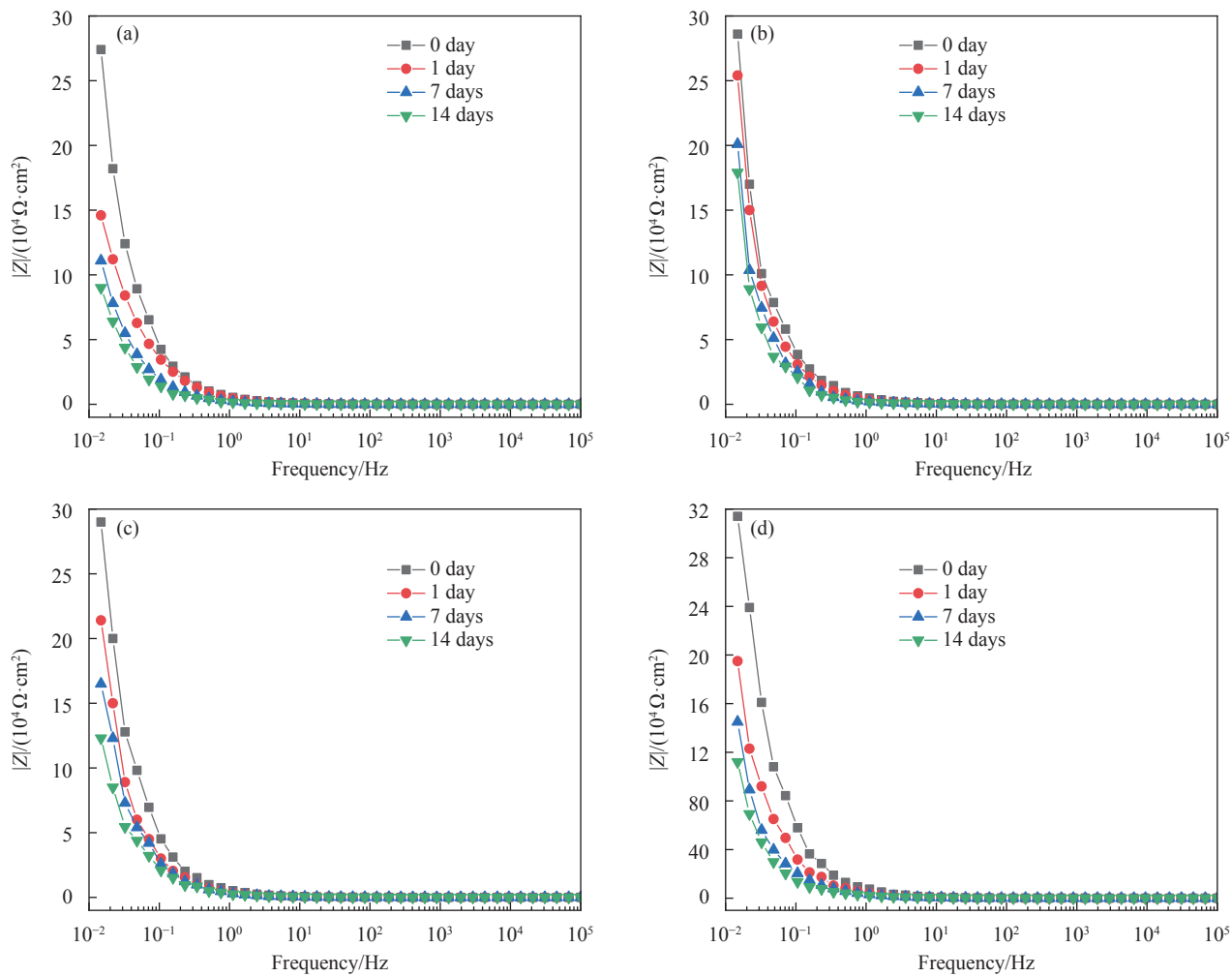


图 9 SMEP 涂层 (a)、7wt% PFDTMS (b)、21wt% PFDTMS (c)、42wt% PFDTMS (d) 的 SMEP-PZS 涂层修复后于 3.5wt% NaCl 溶液浸泡 1 天、7 天、14 天后的阻抗模量曲线

Fig. 9 Impedance modulus curves after healing and immersion in 3.5wt% NaCl solution for 1 day, 7 days, 14 days of SMEP coating (a) and SMEP/PZS coating with 7wt% PFDTMS (b), 21wt% PFDTMS (c), 42wt% PFDTMS (d)

图 10 为修复后各涂层浸泡于 3.5wt% NaCl 溶液 14 天后的光学照片。可以看出, 若不喷涂 PZS 超疏水表层, 修复后的 SMEP 涂层表面经 3.5wt% NaCl 溶液浸泡 14 天后, 出现了明显的腐蚀现象,

见图 10(a)。然而, 若将 PZS 超疏水表层喷涂在 SMEP 底层, 所制备的 SMEP/PZS 涂层经过自修复后其表面在 3.5wt% NaCl 溶液浸泡 14 天后, 并未出现的腐蚀痕迹。关于 PFDTMS 含量不同对修复

后涂层的耐腐蚀性影响见图 10(b)~10(d)，研究表明，如果仅从宏观光学图片进行观察，修复后涂层的耐蚀性均表现良好且未发现明显差异。然而，通过低频阻抗模量值进行评价，相对而言，当

SMEP/PZS 涂层中 PFDTMS 含量为 7wt% 时，随着浸泡时间的延长，其修复后的 $|Z|_{0.01\text{ Hz}}$ 值变化最小，浸泡 14 天后仍然高达 $1.79\times10^5\ \Omega\cdot\text{cm}^2$ ，涂层修复效果及耐蚀性最佳。

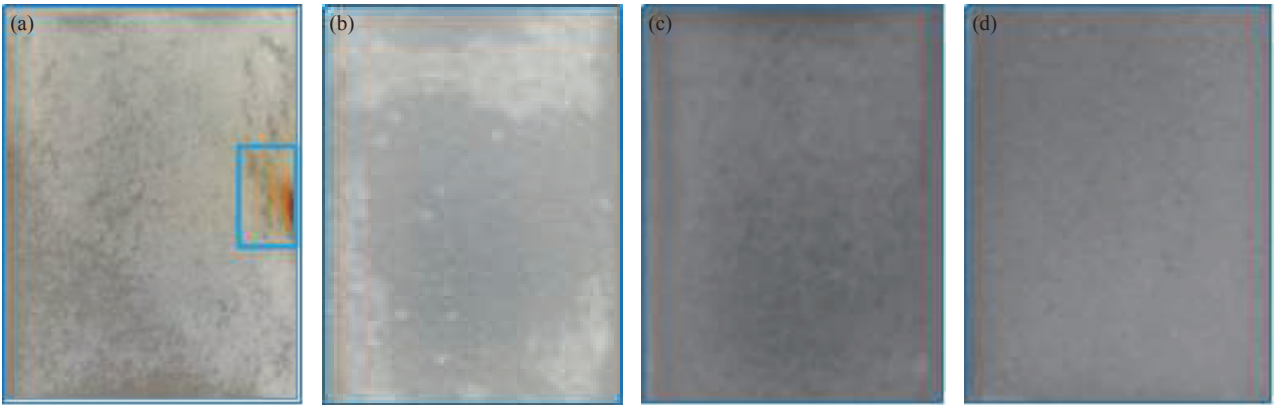


图 10 SMEP 涂层 (a)、7wt% PFDTMS (b)、21wt% PFDTMS (c)、42wt% PFDTMS (d) 的 SMEP-PZS 涂层修复后浸泡于 3.5wt% NaCl 溶液 14 天后的光学照片

Fig. 10 Optical photos of the healed coating after being immersed in 3.5wt% NaCl solution for 14 days of SMEP coating (a), SMEP/PZS coating with 7wt% PFDTMS (b), 21wt% PFDTMS (c), 42wt% PFDTMS (d)

2.5 SMEP/PZS 涂层的自修复与防腐机制

所制备 SMEP/PZS 涂层兼具 SMEP 底层的热刺激自修复和 PZS 表层超疏水防腐等特点，该涂层自修复与防腐机制示意图见图 11。当 SMEP/PZS 涂层受到相对严重的机械划伤时，导致其 PZS 表层的多级粗糙结构、SMEP 底层的结构缺陷

或者化学物质损失，表面润湿性由 Cassie 态易变为 Wenzel 态而丧失了超疏水性，腐蚀性介质会沿着局部受损处渗入从而对金属造成腐蚀。

在 85℃ 的热刺激下，由于该温度超过了 SMEP/PZS 涂层中 SMEP 底层的环氧树脂玻璃化转变温度和微晶蜡的熔点，有效激发环氧树脂的形

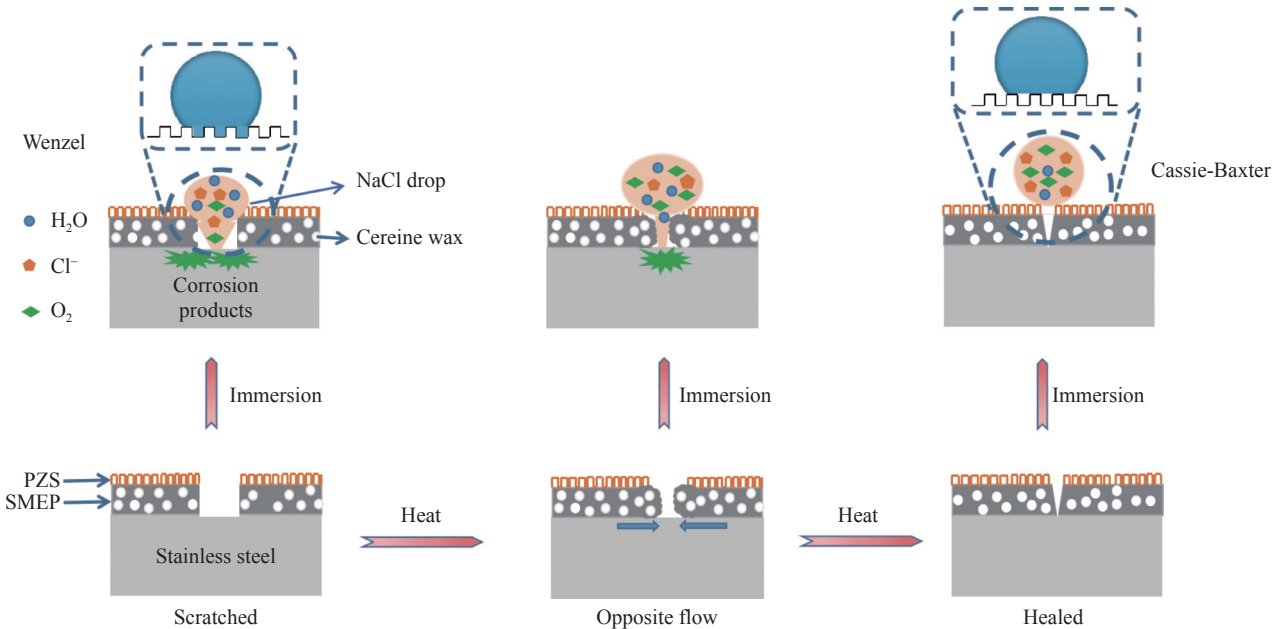


图 11 SMEP/PZS 涂层的自修复与防腐机制示意图

Fig. 11 Self-healing and anti-corrosion mechanism of SMEP/PZS coating

状记忆效应与微晶蜡熔融流动, 双重引发了 SMEP 底层划痕两侧趋于相向移动而发生自愈合。另外, SMEP 底层中环氧树脂具有高黏附性, 不仅增强了与不锈钢基底、PZS 表层的黏附力, 而且 SMEP 底层划痕相向移动修复的同时, 进一步快速带动 PZS 表层受损处的划痕缩小, 从而缩短了整个 SMEP/PZS 双层涂层受损区域的修复时间。若对涂层受损区域持续热辐射 20 min, 随着受损涂层中底层划伤处的逐渐愈合及其对表层受损处的持续带动, 完成了对整个 SMEP/PZS 涂层的受损区域快速修复, 其修复后涂层表面润湿情况重新变为稳定的 Cassie-Baxter 状态, 并恢复其超疏水性、耐蚀性等。

此外, 在不锈钢基底上涂覆 SMEP/PZS 涂层, 将其浸入含 Cl^- 、 O_2 等腐蚀性介质中, 首先接触的是该涂层中具有独特润湿性的 PZS 超疏水表层, 在接触界面处能够形成一层稳定的空气夹层, 很大程度上阻碍了腐蚀性介质渗入 SMEP 自修复底层。同时, 该涂层中 SMEP 底层含有耐腐蚀性优异的环氧树脂, 且位于表层与不锈钢基底之间, 成为对不锈钢基底防腐与保护的第二道屏障。因此, SMEP/PZS 涂层中的表层与底层共同阻碍了 Cl^- 、 O_2 等离子的扩散, 使金属表面长期处于缺氧状态, 阻碍了不锈钢表面氧化还原反应的发生, 使体系在钝化区的维钝电流密度大幅降低且点蚀电位较大正移, 从而达到了对不锈钢基底相对更为持久地防腐与保护。

3 结论

(1) 不锈钢基底上通过简单的涂覆与喷涂法制备了具有较快修复、耐腐蚀等性能的微晶蜡强化的形状记忆环氧树脂涂层 (SMEP)/聚二甲基硅氧烷 (PDMS)@ZnO@SiO₂ (SMEP/PZS) 自修复超疏水涂层。该涂层的超疏水性随着 PDMS@ZnO@SiO₂ (PZS) 表层中低表面能物质全氟癸基三甲氧基硅烷 (PFDTMS) 的增加而增强, 当其含量为 42wt% 时, SMEP/PZS 涂层的超疏水性、自清洁性最佳。

(2) 在 3.5wt% NaCl 溶液中, 涂层耐腐蚀性遵循 SMEP/PZS > SMEP > PZS 的规律, 与裸不锈钢相比, 在其表面涂覆 SMEP/PZS 涂层后, 维钝电流密度下降了 2 个数量级, 点蚀电位正移近 10 倍, 金属钝化与防腐效果明显增强。

(3) SMEP/PZS 涂层具有较快的自修复能力,

将 SMEP/PZS 受损涂层在 85℃ 下自修复 20 min, SMEP/PZS 受损涂层 (7wt% PFDTMS) 的自修复能力最强, 其修复率高达 97.8%, 且经 14 天浸泡后其表面仍未出现明显腐蚀。

(4) 基于自主修复时底层较快带动表层愈合、对不锈钢防腐时底层与表层的协同增效, 探讨了 SMEP/PZS 涂层的自修复与防腐机制。

参考文献:

- [1] LIN A E, LOUISE O, IRENE R M. The effect of superhydrophobic wetting state on corrosion protection The-AKD example[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2013, 412: 56-64.
- [2] TAMMY L M, ROBERT L P, EDWARD T K. Passivation of metal alloys using sol-gel-derived materials—A review[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2001, 41: 233-238.
- [3] ZHANG X F, JIANG F, CHEN R J, et al. Robust superhydrophobic coatings prepared by cathodic electrophoresis of hydrophobic silica nanoparticles with the cationic resin as the adhesive for corrosion protection[J]. *Corrosion Science*, 2020, 173: 108797.
- [4] ZHAO B, JIA R P. Preparation of superhydrophobic films based on waterborne polyurethane and their hydrophobicity characteristics[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2019, 135: 440-448.
- [5] ZHANG K Q, XU F, GAO Y F. Superhydrophobic and oleophobic dual-function coating with durability and self-healing property based on a waterborne solution[J]. *Applied Materials Today*, 2021, 22: 100970.
- [6] MA W J, DING Y C, LI Y S, et al. Durable, self-healing superhydrophobic nanofibrous membrane with self-cleaning ability for highly-efficient oily wastewater purification[J]. *Journal of Membrane Science*, 2021, 634: 119402.
- [7] ZHANG Z B, XUE F X, BAI W X, et al. Superhydrophobic surface on Al alloy with robust durability and excellent self-healing performance[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2021, 410: 126952.
- [8] LI D W, WANG H Y, LIU Y, et al. Large-scale fabrication of durable and robust super-hydrophobic spray coatings with excellent repairable and anti-corrosion performance[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 367: 169-179.
- [9] ZHAO R, CHEN Y, LIU G Z, et al. Fabrication of self-healing waterbased superhydrophobic coatings from POSS modified silica nanoparticles[J]. *Materials Letters*, 2018, 229: 281-285.
- [10] WANG L M, URATA C, SATO T, et al. Self-healing superhydrophobic materials showing quick damage recovery and long-term durability[J]. *Langmuir*, 2017, 33(38): 9972-

- 9978.
- [11] FU Y, XU F, WENG D, et al. Superhydrophobic foams with chemical- and mechanical-damage-healing abilities enabled by self-healing polymers[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2019, 11(40): 37285-37294.
- [12] ZHAO D L, DU Z K, LIU S S, et al. UV light curable self-healing superamphiphobic coatings by photopromoted disulfide exchange reaction[J]. *ACS Applied Polymer Materials*, 2019, 1: 2951-2960.
- [13] CHEN J M, FANG L, XU Z Z, et al. Self-healing epoxy coatings curing with varied ratios of diamine and monoamine triggered via near-infrared light[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2016, 101: 543-552.
- [14] XU Y R, CHEN D J. Shape memory-assisted self-healing polyurethane inspired by a suture technique[J]. *Journal of Materials Science*, 2018, 53(14): 10582-10592.
- [15] HUANG Y, DENG L, JU P, et al. Triple-action self-healing protective coatings based on shape memory polymers containing dual-function microspheres[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2018, 10(27): 23369-23379.
- [16] WANG L T, DENG L P, ZHANG D W, et al. Shape memory composite (SMC) self-healing coatings for corrosion protection[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2016, 97: 261-268.
- [17] QIAN H C, XU D K, DU C W, et al. Dual-action smart coatings with a self-healing superhydrophobic surface and anti-corrosion properties[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2017, 5(5): 2355-2364.
- [18] ZHAO X, WEI J F, LI B C, et al. A self-healing superamphiphobic coating for efficient corrosion protection of magnesium alloy[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2020, 575: 140-149.
- [19] ZHANG J J, WEI J F, LI B C, et al. Long-term corrosion protection for magnesium alloy by two-layer self-healing superamphiphobic coatings based on shape memory polymers and attapulgite[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2021, 594: 836-847.
- [20] ZHANG J L, GU C D, TONG Y Y, et al. A smart superhydrophobic coating on AZ31 B magnesium alloy with self-healing effect[J]. *Advanced Materials Interfaces*, 2016, 3(14): 1500694-1500703.
- [21] SAHMETLIOGLU E, VAROL R, TOPPARE L, et al. Synthesis and characterization of conducting copolymers of bisphenol A-diglycidyl ether with thiophene side-groups and pyrrole[J]. *Journal of Macromolecular Science Part A*, 2009, 46(6): 584-590.
- [22] PENCZEK S, KALUZYNSKI K, PRETULA J. Addition of H₃PO₄ to diglycidyl ethers of bisphenol A: Kinetics and product structure[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2007, 105(1): 246-254.
- [23] XU H D, FAN S H, LU Y, et al. Proposal and verification of a novel superhydrophobic-conductive anti-corrosion polyaniline-silica coating[J]. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 2020, 93(9): 1114-1120.
- [24] ZHANG D W, QIAN H C, WANG L T, et al. Comparison of barrier properties for a superhydrophobic epoxy coating under different simulated corrosion environments[J]. *Corrosion Science*, 2016, 103: 230-241.