

文章编号 1672-6634(2024)05-0111-12

DOI 10.19728/j.issn1672-6634.2024030004

光聚合法制备多孔微球及其在防腐涂层中的应用

陈林洋,陶俊杰,罗 静

(江南大学 化学与材料工程学院,江苏 无锡 250022)

摘 要 以三羟甲基丙烷三丙烯酸酯(TMPTA)为光敏单体,通过光聚合法制备得到 pTMPTA 多孔微球,再用 pTMPTA 制备负载有苯并三氮唑(BTA)的多孔微球(BTA@pTMPTA),并将其添加到光固化涂层体系中制备防腐涂层,制备了一系列具有不同孔结构的 pTMPTA 多孔微球,探究了微球孔结构对 BTA 负载与释放行为的影响。结果表明,BTA 的负载率随着 pTMPTA 微球比表面积和孔径的增加而提高,最高质量分数可达 20%;同时 BTA 的释放速率会随多孔微球孔径的增加而加快。对复合涂层的防腐蚀性能进行研究,结果表明,多孔微球负载 BTA 有效避免了直接添加缓蚀剂而导致的涂层腐蚀防护能力下降的问题,而较大孔径的多孔微球更利于复合涂层防腐性能的提高。当 BTA@pTMPTA 多孔微球的添加质量分数为 5.0%时,复合涂层表现出最高的低频阻抗值($|Z|_{f=0.1\text{ Hz}}$),在 NaCl 溶液中浸泡 50 天后其 $|Z|_{f=0.1\text{ Hz}}$ ($1.70\times 10^8\ \Omega$)比纯树脂涂层($8.71\times 10^6\ \Omega$)高 1 个数量级。划痕盐雾测试结果显示复合涂层腐蚀扩散现象受到明显抑制,表明 BTA 的释放在涂层中的主动防腐蚀效果。

关键词 缓蚀剂;聚合物多孔微球;孔结构;防腐涂层

中图分类号 O631

文献标志码 A

开放科学(资源服务)标识码(OSID)



Application of Porous Polymer Microspheres Based on Photopolymerization Technology in Anti-Corrosion Coatings

CHEN Linyang, TAO Junjie, LUO Jing

(School of Chemical and Material Engineering, Jiangnan University, Wuxi 250022, China)

Abstract Porous pTMPTA microspheres were prepared by photopolymerization using trimethylol propane triacrylate (TMPTA) as the photosensitive monomer, which was loaded with corrosion inhibitor (benzotriazole, BTA) (BTA@pTMPTA) and mixed with resin to prepare anti-corrosion coatings. The effect of pore structure on the loading and releasing behavior of BTA was investigated. The results showed that the loading ratio of BTA increased with the increase of the specific surface area and pore size of pTMPTA microspheres, and the maximum loading mass ratio could reach 20%. And the release rate of BTA accelerated with the increasing pore size of the porous microsphere. The corrosion resistance of the composite

收稿日期:2024-03-07

基金项目:国家自然科学基金项目(52273057)资助

通信作者:罗静,女,汉族,博士,教授,博士生导师,研究方向:胶体、功能涂层,E-mail:jingluo19801007@126.com。

coating was studied, and the results showed that the porous microspheres loaded with BTA effectively avoided the deterioration of the corrosion protection ability of the coating caused by the direct addition of BTA, and the larger porous microspheres were more advantageous to enhancing the corrosion resistance of the composite coating. When the addition mass ratio of BTA@pTMPTA was 5.0%, the composite coating exhibited the highest low-frequency impedance ($|Z|_{f=0.1\text{ Hz}}$). After soaking in NaCl solution for 50 days, its $|Z|_{f=0.1\text{ Hz}}$ ($1.70 \times 10^8 \Omega$) is one order of magnitude higher than that of pure resin coating ($8.71 \times 10^6 \Omega$). The results of the salt spray test showed that the corrosion diffusion of the composite coating was significantly inhibited, indicating the active anti-corrosion effect of BTA released in the coating.

Key words corrosion inhibitor; polymer porous microspheres; pore structure; anticorrosion coating

0 引言

涂层技术作为目前工业上最为成熟的防腐蚀方法而被广泛应用于各个领域。但在涂装和使用过程中,涂层的缺陷难以避免,仅依靠单一的涂层物理阻隔作用已经难以满足实际应用的需要。因此,合理地使用缓蚀剂是弥补涂层单一阻隔作用,防止和减缓金属在特定腐蚀环境中发生腐蚀过程地有效手段。

缓蚀剂是以适当的形式和浓度存在于环境(介质)中的,可以减缓甚至防止金属腐蚀的化学物质。相关研究表明,在涂层中仅添加质量分数为 0.01%~1%的缓蚀剂,即可有效提高涂层的防腐蚀能力,从而实现涂层主体“被动”防腐、缓蚀剂客体“主动”防腐的协同作用^[1,2]。但是,缓蚀剂在涂层中的兼容性是一个不可忽视的关键因素。部分研究表明,若将缓蚀剂直接添加到涂层中,则会由于兼容性差、缓蚀剂与树脂基体的相互作用造成涂层阻隔性能下降、附着力降低等问题^[3,4]。同时,缓蚀剂在腐蚀环境中的早期流失易导致涂层完整性降低,不利于长效防腐^[5]。采用微/纳米容器对其进行封装,避免缓蚀剂与涂层基体的直接接触是一种较为有效的手段,在提高相容性的同时也为涂层功能化的实现提供了可能^[6]。

近年来,结构形貌各具特点、功能各异的微纳米容器是高分子材料领域的热点之一^[7-12]。其中,聚合物多孔微球凭借独特的结构、良好的分散性、稳定性和控制释放特性而备受关注,在缓释控释、能源催化、微反应器、功能涂层、重金属吸附等领域均表现出广阔的应用前景^[13]。多孔微球在金属防腐蚀领域的应用也具有一定研究,通过多孔微球负载缓蚀剂再埋置于涂层中,不仅可以有效避免缓蚀剂与涂层树脂基体直接接触,而且可以通过多孔微球自身特性实现对缓蚀剂的缓释效果。其中,孔径和比表面积作为多孔微球的重要参数,对负载物质的释放和涂层防腐蚀性能具有重要影响^[14]。目前,聚合物多孔微球的制备方法多是通过热聚合的方式,存在制备时间长、能耗高、工艺繁琐等问题。随着光聚合技术的发展,其自身“5E”优势为聚合物多孔微球快速高效制备提供了思路^[15]。本课题组前期采用光聚合结合乳液模板法提出了一种快速高效制备聚合物多孔微球的方法^[16-18],通过光聚合过程中聚合物与有机溶剂之间的相分离,一步得到具有丰富孔结构的多孔微球,整个制备过程可以在常温环境下几分钟内完成。

因此,本文将光聚合技术和乳液模板法相结合制备了 pTMPTA 多孔微球,将其用于缓蚀剂——苯并三氮唑(BTA)的负载。探究了 pTMPTA 聚合物多孔微球的孔结构对 BTA 负载与释放行为的影响。并将负载有苯并三氮唑(BTA)的 pTMPTA 多孔微球(BTA@pTMPTA)多孔微球分散在光固化树脂体系中制备防腐涂层,通过电化学、盐雾等测试探究 BTA@pTMPTA 的加入对涂层防腐蚀性能的影响。

1 实验部分

1.1 实验原料和试剂

三羟甲基丙烷三丙烯酸酯(TMPTA)、2-羟基-2 甲基-1 苯基-1-丙酮(1173)、聚氨酯丙烯酸酯(6185)、聚酯丙烯酸酯(DR-E524)、异冰片基丙烯酸酯(IBOA)和 2-羟乙基甲基丙烯酸酯磷酸酯(EM39)购自长兴材料工业股份有限公司;苯并三氮唑(BTA)购自阿拉丁试剂有限公司;聚乙烯醇(PVA)、甲苯和乙醇购自国药集团化学试剂有限公司;低碳钢板购自广州标格达股份有限公司。

1.2 实验步骤

1.2.1 pTMPTA 多孔微球的制备。将一定质量的 TMPTA 加入到有机溶剂甲苯中,并加入光引发剂 1173 (其质量为油相中可聚合光敏单体的 1%)配置成油相,在超声作用下形成澄清透明的溶液。随后,以 PVA 质量分数为 1%的溶液为水相,将油水两相按质量比 1:5 进行混合,通过均质分散机(10 000 r/min)作用乳化 3~5 min 形成稳定的均一乳液。将所得乳液置于 LED 紫外光固化灯箱(波长为 365 nm,功率为 120 W)中进行辐照,光源距离乳液约 25 cm。通过紫外光引发单体 TMPTA 自聚从而形成微球基体,辐照 5 min 以确保单体完全反应。聚合结束后,通过减压过滤收集产物后,用去离子水和乙醇交替洗涤产物 3 次以去除有机相和水相中的 PVA,最后置于 80 ℃鼓风烘箱中干燥 12 h,得到 pTMPTA 多孔微球。采用不同 TMPTA/甲苯比例制备了一系列聚合物微球,将在 TMPTA/甲苯质量比为 2:1、1:1 和 1:3 条件下制备所得微球产物分别记为 pTMPTA-1、pTMPTA-2 和 pTMPTA-3。

1.2.2 缓蚀剂 BTA 的负载。采用真空浸渍法进行缓蚀剂 BTA 的负载。将 1.0 g pTMPTA 多孔微球加入到配有分液漏斗和抽气阀的三口烧瓶中,在分液漏斗中加入 40 mL 浓度为 80 mg/mL 的 BTA/乙醇溶液。随后,连接真空泵逐渐除去三口烧瓶中的空气,并打开分液漏斗开关使 BTA/乙醇溶液进入烧瓶中,在真空条件下保持磁力搅拌 5 h。通过过滤收集产物并用适量的去离子水清洗,置于鼓风烘箱中干燥后得到负载有缓蚀剂 BTA 的 pTMPTA 多孔微球(BTA@pTMPTA 多孔微球)。BTA@pTMPTA 多孔微球的制备流程如图 1 所示。

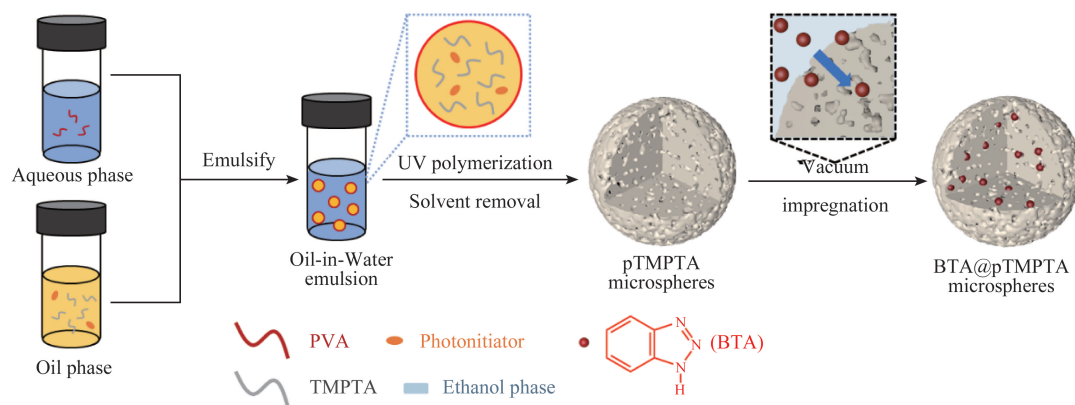


图 1 BTA@pTMPTA 多孔微球的制备流程图

Fig. 1 Schematic diagram of the preparation of BTA@pTMPTA porous microspheres

1.2.3 防腐涂层的制备。以广州标格达有限公司生产的 BGD 2313 型冷轧碳钢板为测试基材,采用丙酮洗液对测试钢板进行清洗以去除表面保护油层。使用高速混合分散机将基体树脂聚氨酯丙烯酸酯(6185)、聚酯丙烯酸酯(DR-E524)与活性稀释剂 IBOA、附着力促进剂 EM39 和光引发剂 1173 按照一定配比(见表 1)进行共混,在 3 000 r/min 转速条件下混合 4 min 至澄清透明。随后,向树脂配方中添加一定质量的 BTA@pTMPTA 多孔微球,提高共混转速(3 200 r/min)继续混合 4 min 使多孔微球

表 1 光固化防腐涂层配方

Table 1 The formula of UV curing anti-corrosion coating

Raw materials	Weight percent (%)
6185	30
DR-E524	40
IBOA	26
EM39	2
1173	2

分散均匀。使用规格为 120 mm 的框式刮膜器将涂层配方均匀地涂覆至碳钢基板表面并置于室温下自然流平 5 min,采用履带式紫外光固化机(F300S,美国 Fusion 公司)多次曝光使湿膜固化。采用相同的工艺分别制备了纯树脂光固化涂层、添加质量分数为 1%的 BTA 的光固化涂层作为对照涂层。

1.3 表征与测试方法

用傅里叶红外光谱仪(Nicolet iS50,美国赛默飞世尔科技公司)表征样品的傅立叶变换红外光谱(FT-

IR),检测范围 $4\,000\sim 400\text{ cm}^{-1}$ 。用全自动比表面积及孔隙度分析仪(ASAP2460,美国麦克仪器公司)测试样品的氮气吸附-解吸附曲线,样品的比表面积由 BET 方程计算得出,其平均孔径和孔体积由 BJH 法计算得出。用热重分析仪(1100SF,梅特勒托利多国际贸易有限公司)在氮气氛下对样品进行热失重分析(TGA),升温速率为 $20\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 。用场发射扫描电子显微镜(SEM,S-4800,日本日立株式会社场发射扫描电子显微镜,观察样品的结构形貌、粒径和孔结构。同时利用 SEM 的能谱仪(EDX)对聚合物多孔微球表面元素进行分析。用盐雾试验箱(Q-FOG/SSP600,美国 Q-Lab 公司)进行中性盐雾测试,所制备的涂层按照 ASTM B117 国际标准进行盐雾试验测试,测试时间为 500 h。

用双光束紫外可见分光光度计(UV-1900i,日本岛津公司)表征样品的紫外-可见光光谱(UV-Vis),探究多孔微球的缓蚀剂负载率和释放行为。将 BTA@pTMPTA 多孔微球分散于无水乙醇中,在搅拌条件下浸泡 12 h 后取上层清液,在 $200\sim 500\text{ nm}$ 波长范围内对 BTA 含量进行表征。将 100 mg 的 BTA@pTMPTA 多孔微球装进透析袋,并分别置于 150 mL 不同 pH 的 NaCl 水溶液(NaCl 质量分数为 3.5%,pH 分别为 4.0、7.0、10.0)中,每隔一段时间对水溶液中 BTA 的紫外吸收峰强度进行监测,通过 BTA 在 NaCl 溶液中的浓度-吸光度标准曲线确定 BTA 释放情况。

用电化学工作站(CHI660E,上海辰华仪器有限公司)测试样品的电化学阻抗谱(EIS)。将涂覆有涂层的碳钢样板置于质量分数为 3.5% 的 NaCl 水溶液中,采用常规三电极测试体系,测量频率范围为 $100\text{ kHz}\sim 0.1\text{ Hz}$,外加扰动电压为 20 mV,测试均在法拉第笼中进行。所得结果用 ZSimpWin 软件拟合分析,得到涂层浸泡不同时间下的 Bode 图和 Nyquist 曲线用于防腐蚀性能的评估。

2 结果与讨论

2.1 BTA@pTMPTA 多孔微球结构形貌和化学组成表征

BTA、pTMPTA 微球和 BTA@pTMPTA 微球的 FT-IR 光谱如图 2 所示。位于 $2\,965\text{ cm}^{-1}$ 处的特征峰对应于 TMPTA 分子结构中 $-\text{CH}_3$ 的伸缩振动,位于 $1\,745\text{ cm}^{-1}$ 处的特征峰对应于 TMPTA 分子中的 $-\text{O}-\text{C}=\text{O}$ 振动,位于 $1\,643\text{ cm}^{-1}$ 处的特征峰对应于 $\text{C}=\text{C}$ 键的伸缩振动,位于 $1\,467\text{ cm}^{-1}$ 处的特征吸收峰对应于 $-\text{CH}_2-$ 的弯曲振动,位于 $1\,408\text{ cm}^{-1}$ 处的特征峰对应于 $\text{C}-\text{H}$ 键的面内变形振动,位于 $1\,060\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰对应于 $\text{C}-\text{O}$ 的伸缩振动。而位于 $1\,206\text{ cm}^{-1}$ 和 740 cm^{-1} 处的吸收峰分别对应于 BTA 分子中 $\text{N}=\text{N}$ 的伸缩振动和苯环的振动。对于 BTA@pTMPTA 多孔微球,在其 FT-IR 光谱中可以观察到 BTA 的特征吸收峰,证明了 BTA@pTMPTA 微球的成功制备和 BTA 的有效负载。

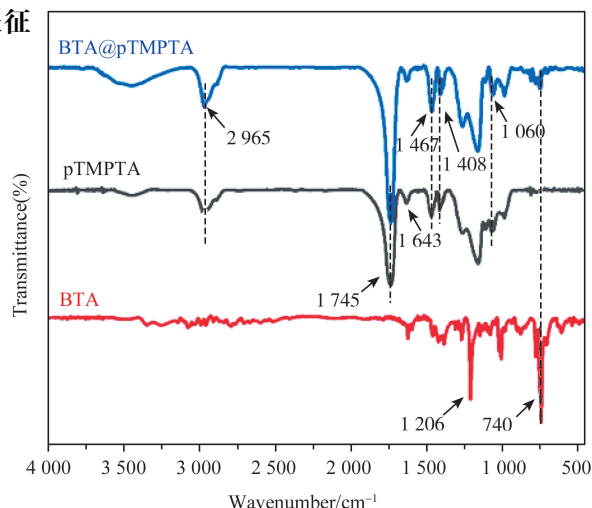


图 2 BTA、pTMPTA 多孔微球和 BTA@pTMPTA 多孔微球的 FT-IR 光谱

Fig. 2 FT-IR spectra of BTA, porous pTMPTA microspheres and porous BTA@pTMPTA microspheres

图 3(a,b)为样品的 SEM 图。结果表明,BTA 负载前后,所得聚合物多孔微球表面形貌无明显变化。随后,利用 EDS 测试了 BTA@pTMPTA 多孔微球的元素组成和分布。如图 3(c,d)所示,由于微球基体由 TMPTA 自聚合形成,聚合物结构均以碳链为主,因此其中 N 元素均来自于缓蚀剂 BTA 结构中的三唑环,证明了缓蚀剂 BTA 的成功负载。

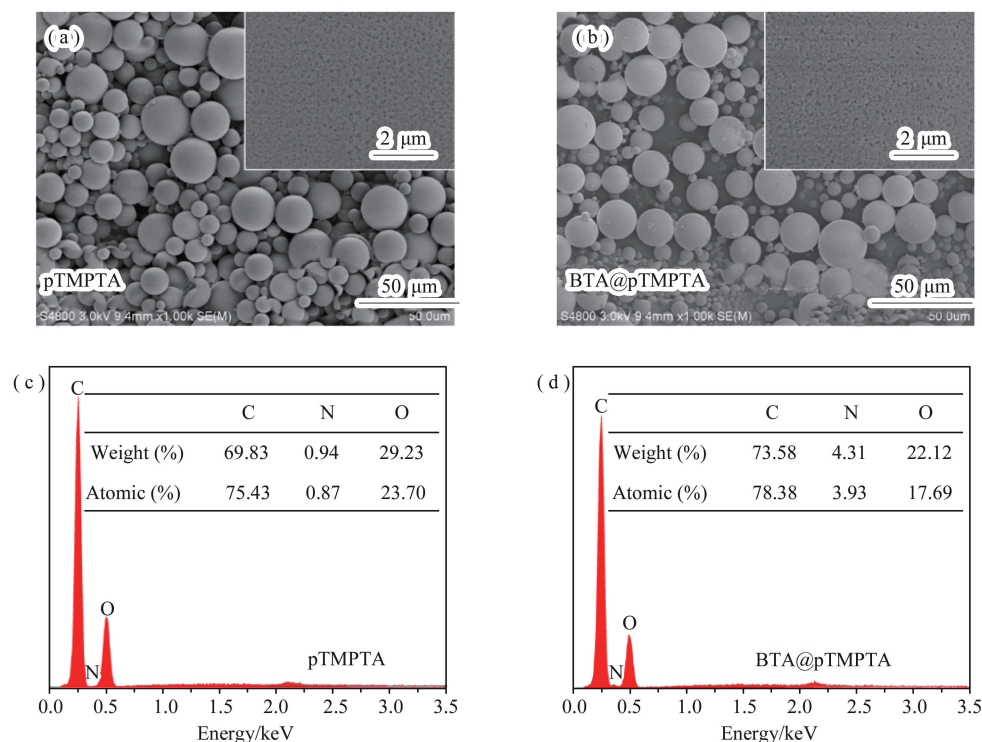


图 3 (a) pTMPTA 多孔微球和 (b) BTA@pTMPTA 多孔微球的 SEM 图像; (c,d) EDX 谱图其成分
Fig. 3 SEM images of (a) porous pTMPTA microspheres and (b) porous BTA@pTMPTA microspheres;
(c, d) EDX spectra and their elemental distributions

图 4 为 pTMPTA 多孔微球和 BTA@pTMPTA 多孔微球的 N_2 吸附-解吸附等温线及孔径分布曲线。与纯 pTMPTA 多孔微球相比, BTA@pTMPTA 多孔微球的 N_2 吸附-解吸附等温线仍表现为典型的 IV 型曲线, 表明其中的介孔结构仍然存在, 但其比表面积从 $163.52 \text{ m}^2/\text{g}$ 减小至 $116.95 \text{ m}^2/\text{g}$ 。负载前后, 多孔微球的平均孔径无明显变化, 但孔体积出现了较为明显的下降, 进一步证明缓蚀剂 BTA 进入到了多孔微球孔隙中。

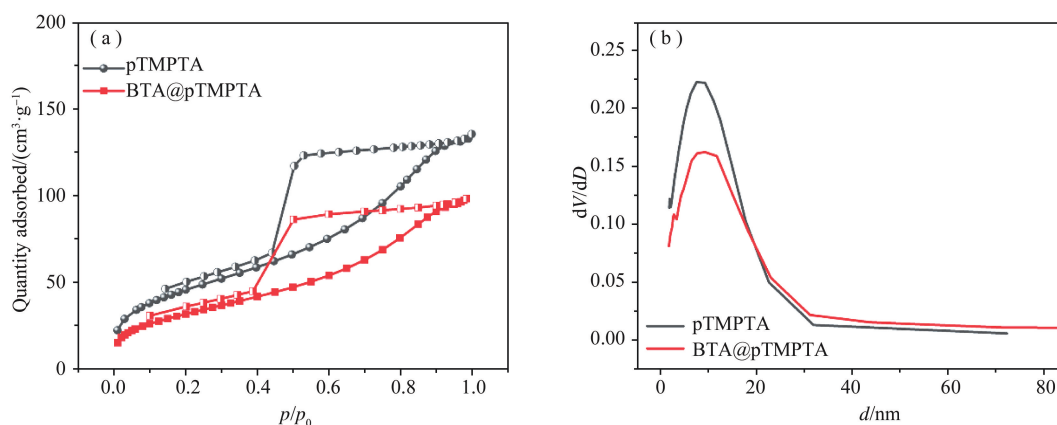


图 4 pTMPTA 多孔微球和 BTA@pTMPTA 多孔微球的 (a) N_2 吸附-解吸附等温线和 (b) 孔径分布曲线
Fig. 4 (a) N_2 adsorption-desorption isotherm (b) and BJH pore size distribution of porous
pTMPTA microspheres and porous BTA@pTMPTA microspheres

采用 TGA 探究了 BTA、pTMPTA 多孔微球和 BTA@pTMPTA 多孔微球的热失重曲线, 如图 5(a) 所示。缓蚀剂 BTA 从 180°C 开始大量分解, 当升温至 260°C 时, 其质量损失达到 95% 以上; 而 pTMPTA 多孔微球由于 TMPTA 分子为碳链结构, 且官能团均较为稳定, 故其升温至 400°C 才发生明显的降解现象; 当负载缓蚀剂 BTA 后, 多孔微球在 200°C 附近出现较为明显的热失重现象, 这归因于 BTA 的分解。如图 5(b)

所示,微分热重(DTG)曲线直观反应出样品随温度升高的热分解速率。BTA 的热分解温度范围为 180~280 °C,达到最大热分解速率时的温度约 270 °C。pTMPTA 多孔微球在 330~520 °C 范围内发生热分解,并且只出现了一个明显的热分解速率峰值,对应于微球基体的降解。pTMPTA 多孔微球负载缓蚀剂 BTA 后,在 165~300 °C 范围内出现了一个热分解峰,其分解温度与 BTA 相符,进一步证明了 BTA 被成功负载。

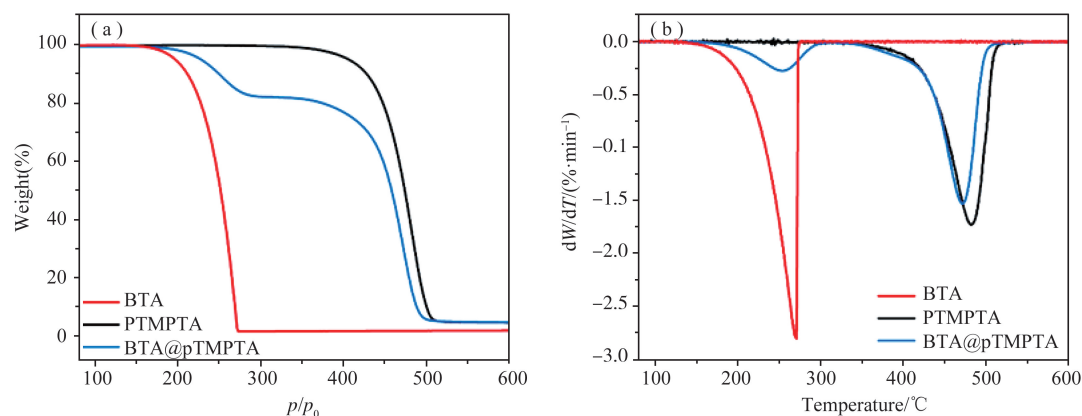


图 5 BTA、pTMPTA 多孔微球和 BTA@pTMPTA 多孔微球的(a) TGA 曲线和(b) DTG 曲线

Fig. 5 (a) TGA curves and (b) DTG curves of BTA, porous pTMPTA microspheres and porous BTA@pTMPTA microspheres

2.2 孔结构对 BTA 负载率和释放行为的影响

孔结构作为多孔微球的主要特征,对聚合物多孔微球的负载和释放行为具有重要影响。首先通过 UV-vis 探究了微球孔结构对缓蚀剂 BTA 负载率的影响,对不同比例 TMPTA/甲苯下制备的 pTMPTA 多孔微球进行测试。如之前工作所述,随着 TMPTA/甲苯比例的减小,所得 pTMPTA 多孔微球孔结构更为明显,比表面积增加且孔径增大。为了计算 BTA@pTMPTA 多孔微球中 BTA 的具体含量,通过 UV-vis 测试了 BTA 在乙醇溶液中的 BTA 浓度-吸光度标准曲线,其结果如图 6(a)所示。不同 BTA-乙醇溶液的浓度与吸收峰强度呈现出正比例关系,拟合后可得到线性方程: $A = 38.33c + 0.00257, R^2 = 0.999$ 。由此,可以通过(1)式计算得到不同孔结构 BTA@pTMPTA 多孔微球中 BTA 的负载率

$$\eta = \left[\frac{A - 0.00257}{38.33} \right] \cdot V_s / M_o, \quad (1)$$

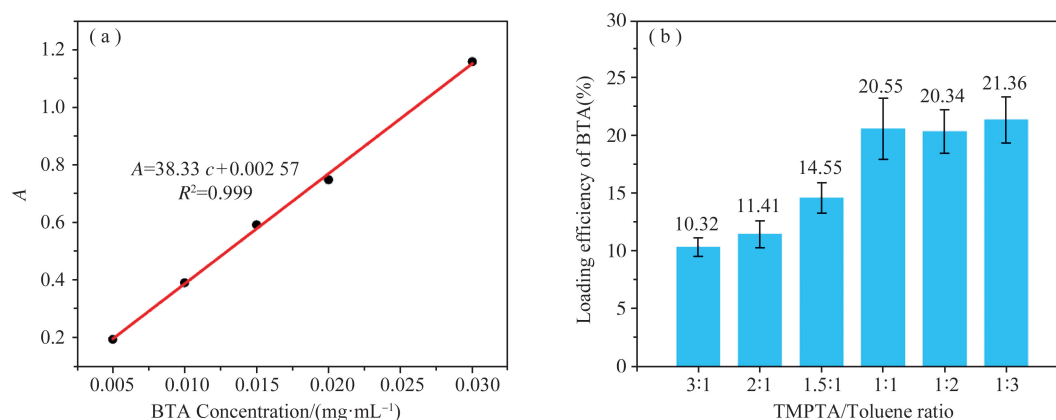


图 6 (a) BTA-乙醇溶液的浓度-吸光度标准曲线及(b) 不同单体/溶剂比例条件下所制备的 BTA@pTMPTA 多孔微球中 BTA 的负载率

Fig. 6 (a) Concentration-absorbance standard curve of BTA-ethanol solution and (b) the loading efficiency of BTA in porous BTA@pTMPTA microspheres prepared under different monomer/solvent ratios

式中 A_{bs} 为 BTA-乙醇溶液在波长 276 nm 处的紫外吸收峰强度; V_s 为测试所用乙醇溶剂的总体积,单位为 mL; M_o 为测试所用 BTA@pTMPTA 多孔微球的质量。计算结果如图 6(b)所示,随着 TMPTA/甲苯比例的不断减小(从 3:1 减小至 1:3),对应条件下制备所得微球产物中 BTA 负载率呈现上升趋势,由质量分

数 10.32% 逐渐增加至 21.36%。结果表明,随着微球产物孔结构逐渐明显,BTA 的负载率随之增加,这可能是由于微球内部孔体积增加后,为 BTA 的负载提供的空间也随着增大,孔径的增加也为 BTA 分子的进入提供了通路。

通过 UV-vis 进一步探究了微球孔结构对其释放行为的影响。选择三个不同 TMPTA/甲苯比例(2:1、1:1 和 1:3)条件下制备的多孔微球进行测试,微球产物分别记为 BTA@pTMPTA-1、BTA@pTMPTA-2 和 BTA@pTMPTA-3,其基本特性与 BTA 负载率如表 2 所示。

表 2 同 TMPTA/甲苯比例下所得 BTA@pTMPTA 微球的基本性质及其 BTA 负载率

Table 2 Basic properties of BTA@pTMPTA microspheres prepared under different TMPTA/toluene ratios and their BTA loading efficiency

Samples	TMPTA/toluene	BET area/($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	Pore size/nm	BTA loading rate(%)
BTA@pTMPTA-1	2:1	6.58	—	11.41 $\pm$ 1.20
BTA@pTMPTA-2	1:1	163.53	5.40	20.55 $\pm$ 2.66
BTA@pTMPTA-3	1:3	190.21	8.37	21.36 $\pm$ 2.00

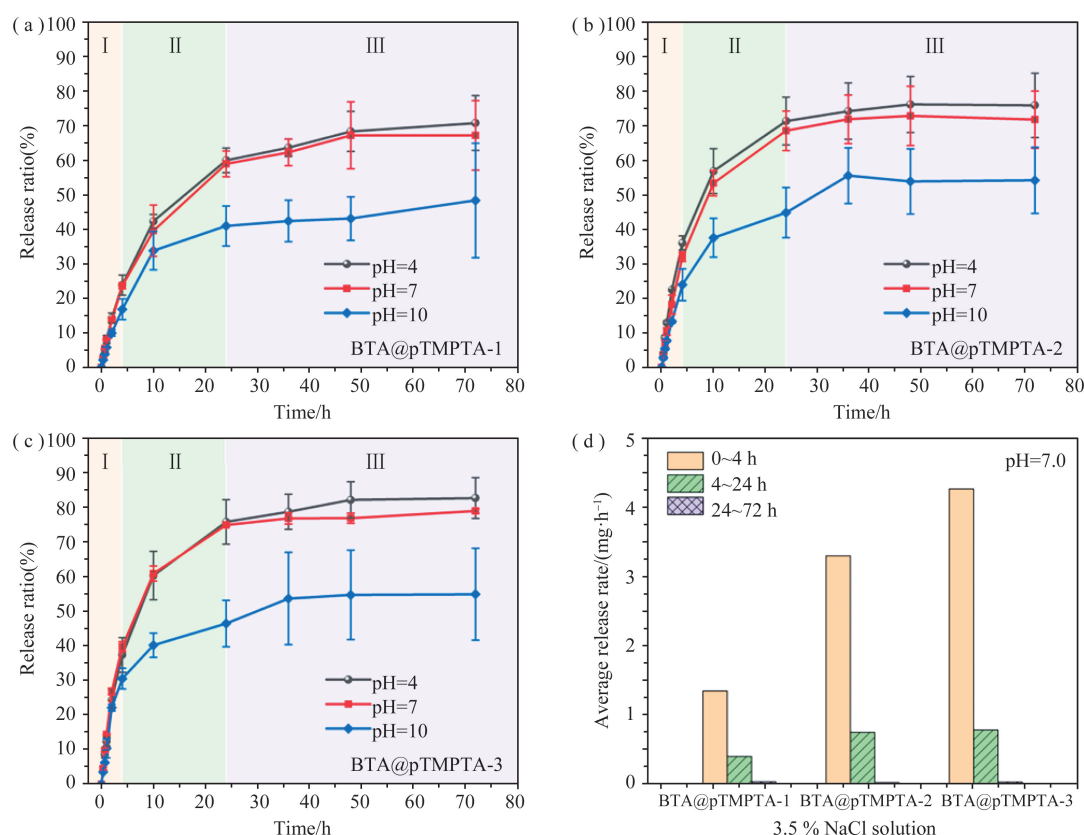


图 7 (a~c) 不同孔结构 BTA@pTMPTA 复合微球中 BTA 在不同 pH 条件下的释放曲线;

(d) 不同孔结构 BTA@pTMPTA 复合微球中 BTA 在 pH 为 7.0 条件下的平均释放速率

Fig. 7 (a~c) Release curves of BTA in BTA@pTMPTA microspheres with different porous structures at different pH conditions average; (d) release rate of BTA at pH 7.0

不同孔径的 BTA@pTMPTA 复合微球中 BTA 在不同 pH 条件下的释放曲线如图 7(a~c)所示。结果表明,整个释放过程可分为三个阶段:阶段 I(0~4 h,快速释放阶段)、阶段 II(4~24 h,匀速释放阶段)和阶段 III(24~72 h,长期慢速释放阶段)。阶段 I 中,由于 BTA 的分子扩散,BTA@pTMPTA 多孔微球中的 BTA 存在一个短期快速释放的过程,可在较短时间内达到有效保护浓度。与阶段 I 相比,阶段 II 的平均释放率明显降低。随着释放时间的进一步延长,BTA 的释放速率更为缓慢,这种低速缓慢的释放过程更有利于涂层的长效防腐。在 pH 为 4 和 7 条件下,BTA 释放速率相近,而在 pH 为 10 条件下,释放速率相对缓慢。其原因可能为 BTA 在 pH 为 4 和 pH 为 7 条件下以 BTA 分子的形式存在。而在碱性环境中,BTA 发

生去质子化,以 BTA^- 的形式存在,其相对较差的溶解度导致释放较为缓慢。

如图 7(d)所示,将三组样品在相同 pH 条件($\text{pH}=7.0$)下进行比较,在浸泡初期,不同 TMPTA/甲苯比例的多孔微球均呈现出一个快速释放的过程,这归功于渗透压作用下 BTA 分子的扩散现象;当浸泡时间至 4 h 时, $\text{BTA}@p\text{TMPTA-1}$, $\text{BTA}@p\text{TMPTA-2}$ 和 $\text{BTA}@p\text{TMPTA-3}$ 多孔微球中 BTA 的平均释放速率分别为 1.35 mg/h、3.29 mg/h 和 4.26 mg/h,对应的释放的质量分数分别为 23.6%、32.1%和 39.9%。当浸泡时间延长至 24~72 h 后,BTA 释放速率明显放缓,上述三种多孔微球对应的释放的质量分数分别为 62.4%、71.9%和 77.1%,整体呈现出随微球孔径增大而加速释放的过程。其原因可能是较大的孔径和内部的空腔体积为 BTA 的释放提供了通路。

2.3 $\text{BTA}@p\text{TMPTA}$ 多孔微球在涂层中的分散性

光固化涂层是有机防腐涂层的重要组成部分,随着近年来对环境保护要求和新型防腐涂层技术要求的不断提高,光固化涂层凭借低 VOC 排放和“5E”优势使其在涂料领域的应用范围不断扩大。对于大多数常用的涂层填料,如果其与涂层基体之间的界面相容性较差,则易出现分散性不佳和局部填料团聚甚至沉降等现象,使涂层的致密性明显下降,最终导致涂层的防腐蚀作用难以发挥,失去对金属基材的保护作用。因此,填料在涂层体系中的分散性是影响其应用的一个重要指标。

通过 SEM 对具有不同孔结构的 $\text{BTA}@p\text{TMPTA}$ 多孔微球在光固化涂层中的分散性进行探究,其结果如图 8 所示。观察发现,当向涂层基体中分别添加质量分数为 5%具有不同孔结构的 $\text{BTA}@p\text{TMPTA}$ 多孔微球时,聚合物多孔微球均能够实现在涂层中的均匀分散,未观察到明显的团聚现象,表明其在光固化涂层体系中具有良好的分散性。此外,添加 $\text{BTA}@p\text{TMPTA-1}$ 和 $\text{BTA}@p\text{TMPTA-2}$ 多孔微球所得复合涂层中微球均保持良好的球形结构。但添加 $\text{BTA}@p\text{TMPTA-3}$ 多孔微球的复合涂层中则观察到部分微球破碎,这可能会在一定程度上影响涂层基体的致密性。产生上述现象的原因可能为,随着聚合物多孔微球自身机械性能的下降,在树脂配方混合的过程中产生的剪切应力使聚合物微球更易发生破裂。

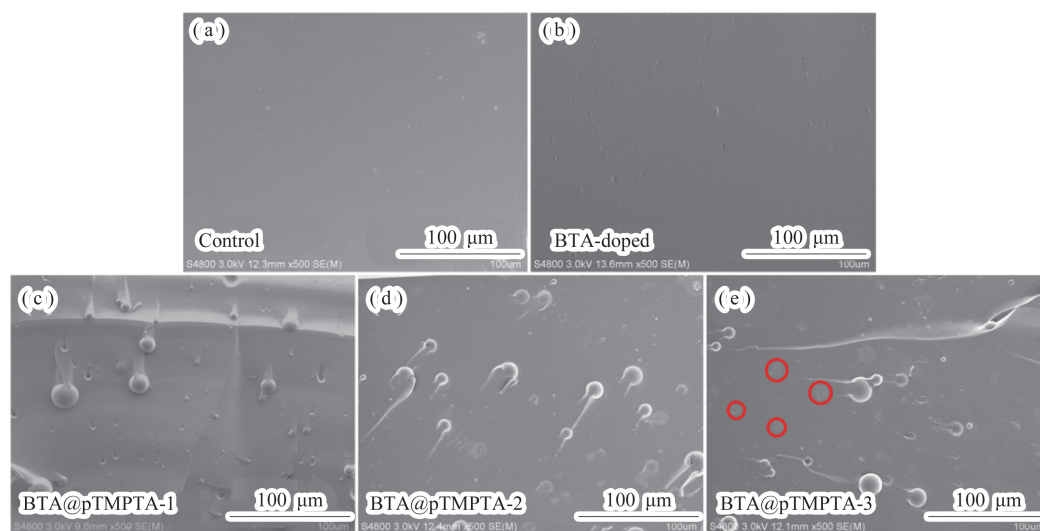


图 8 (a) 纯涂层;(b) 添加 BTA 的涂层和(c~e) 添加不同孔结构 $\text{BTA}@p\text{TMPTA}$ 多孔微球所得复合涂层截面的 SEM 图

Fig. 8 SEM images of fracture surfaces of (a) pure resin coating, (b) BTA-doped coating and (c~e) composite coatings containing porous $\text{BTA}@p\text{TMPTA}$ microspheres with different porous structures

2.4 $\text{BTA}@p\text{TMPTA}$ 微球孔结构对涂层防腐蚀性能的影响

电化学阻抗谱(EIS)是评价涂层防腐蚀性能的一种常用且有效的方法。将制备所得的复合涂层置于质量分数为 3.5% NaCl 溶液中持续浸泡,每隔一定时间对其进行 EIS 测试,并通过 Bode 图中反映出的低频阻抗值($|Z|_{f=0.1 \text{ Hz}}$)作为评价涂层防腐蚀能力的数值参考。根据上文所述实验结果,首先探究了具有不同孔结构的聚合物多孔微球对涂层防腐性能的影响。图 9 为分别添加质量分数 5%具有不同孔结构 $\text{BTA}@p\text{TMPTA}$ 多孔微球的复合涂层及其对照涂层在质量分数为 3.5% NaCl 溶液中浸泡不同时间下的 Bode 图和低频阻抗值($|Z|_{f=0.1 \text{ Hz}}$)的变化曲线。如图 9(a)所示,纯树脂涂层在质量分数为 3.5%的 NaCl 溶液中浸泡

50 d后,其 $|Z|_{f=0.1\text{ Hz}}$ 值由 $1.86 \times 10^9 \Omega$ 降至 $8.71 \times 10^6 \Omega$,下降程度大于两个数量级,表明纯树脂涂层的防腐性能在测试过程中发生明显降低。而直接添加 BTA 的对照涂层,其低频阻抗值同样不断下降,且在相同浸泡时间下 $|Z|_{f=0.1\text{ Hz}}$ 值均低于纯树脂涂层,表明向该树脂配方中直接添加 BTA 会引起涂层防护能力的降低,其原因可能是:一方面 BTA 的加入降低了涂层的致密性,另一方面 BTA 在浸泡过程中会慢慢溶解在浸泡液中,导致涂层出现孔洞,导致涂层的阻隔性能下降。对比直接添加 BTA 的对照涂层,采用聚合物多孔微球对缓蚀剂进行负载而后加入的方式则有利于涂层的防腐性能。从图 9(f)中可以看出,添加 BTA@pTMPTA 聚合物多孔微球的复合涂层均表现出相对较高的低频阻抗值,表明其具有更好的防腐性能,证明了采用多孔微球对缓蚀剂进行负载这一方式可以提高涂层的防护能力。

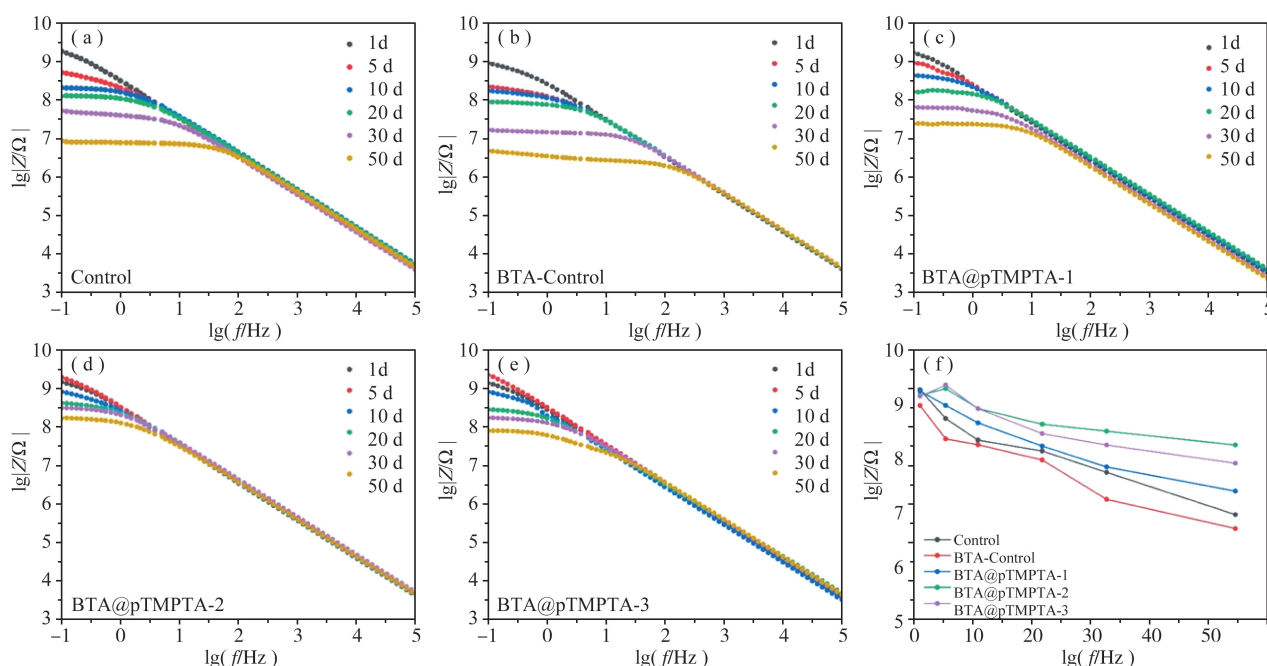


图9 (a) 纯树脂涂层;(b) 添加 BTA 的涂层和(c~e) 添加不同孔结构 BTA@pTMPTA 多孔微球的复合涂层在质量分数为 3.5% NaCl 溶液中浸泡不同时间的 Bode 图;(f) $|Z|_{f=0.1\text{ Hz}}$ 随浸泡时间的变化曲线

Fig. 9 Bode plots of pure (a) resin coating, (b) BTA-doped coating (c~e) and composite coatings containing microspheres with different porous structures immersed in 3.5 wt% NaCl solution for different times; (f) the tendency of $|Z|_{f=0.1\text{ Hz}}$ with immersion time

此外,还对添加具有不同孔结构 BTA@pTMPTA 多孔微球复合涂层的防腐性能进行了比较。其中,添加 BTA@pTMPTA-1 微球的复合涂层在浸泡 50 d 后[图 9(c)],其 $|Z|_{f=0.1\text{ Hz}}$ 由最初的 $1.67 \times 10^9 \Omega$ 降至 $2.37 \times 10^7 \Omega$,呈现出持续降低的趋势,表明测试过程中涂层防腐性能的下降。与之相比,添加 BTA@pTMPTA-2 微球复合涂层的 $|Z|_{f=0.1\text{ Hz}}$ 由最初的 $1.41 \times 10^9 \Omega$ 首先提高至 $1.89 \times 10^9 \Omega$,随后逐渐降至 $1.70 \times 10^8 \Omega$ [图 9(d)]。添加 BTA@pTMPTA-2 微球的复合涂层在整个浸泡过程中表现出相对较高的低频阻抗值,高出 BTA@pTMPTA-1 复合涂层样品约一个数量级,表明其具有更好的防腐性能,这可能归因于 BTA 负载量(质量分数由 11.41% 提高至 20.55%)及释放速率的提高。而当 TMPTA/甲苯的比例降低至 1:3 (BTA@pTMPTA-3)时,复合涂层在短期浸泡时间(5 d)下表现出比 BTA@pTMPTA-2 复合涂层略高的低频阻抗值,产生该现象的主要原因可能为微球孔径增大从而提高了 BTA 的释放速率,导致更多含量的 BTA 与金属基材络合形成阻隔层。值得注意的是,当浸泡至 20 d 时,BTA@pTMPTA-3 复合涂层表现出一定程度的降低。随着浸泡时间的延长,其低频阻抗值下降至 $7.80 \times 10^7 \Omega$,略低于 BTA@pTMPTA-2 复合涂层($1.70 \times 10^8 \Omega$)。这可能是由于 BTA@pTMPTA-3 微球较低的机械性能使其在涂层混合过程中发生部分破裂[图 9(e)],在一定程度上影响了涂层的致密性,且其较为疏松的孔结构可能在浸泡后期为腐蚀介质的侵入提供了路径,最终导致其低频阻抗值的降低。

盐雾测试同样适用于测试 BTA@pTMPTA 多孔微球对涂层防腐性能的影响。分别将完整涂层和划

痕涂层放置在盐雾箱中,连续喷洒质量分数为 5% 的中性 NaCl 溶液。在标准测试条件下进行测试,通过涂层表面的腐蚀情况对涂层的防腐蚀性能进行评价。与纯树脂涂层相比,直接添加 BTA 的复合涂层在测试 150 h 后就表现出更为明显的腐蚀扩散现象,除划痕处外,漆膜出现起皮导致保护失效,基材发生较大面积的锈蚀(图 10)。BTA@pTMPTA-1 复合涂层暴露于中性盐雾中 100 h 后表现出轻微的腐蚀扩散现象。当测试至 250 h 时,涂层表面腐蚀区域面积略有增加,但腐蚀区腐蚀产物迅速积累。与之相比,添加 BTA@pTMPTA-2 和 BTA@pTMPTA-3 的复合涂层则具有相对较少的腐蚀面积,表现出更好的耐盐雾性能, BTA@pTMPTA-2 复合涂层在测试 250 h 时也仅表现出较少的腐蚀扩散现象。值得注意的是,添加 BTA@pTMPTA-3 的复合涂层在 150 h 时出现了一定的腐蚀扩散,且随着测试时间的延长,腐蚀面积较 BTA@pTMPTA-2 复合涂层也有所增加,其结果与 EIS 测试结果一致。

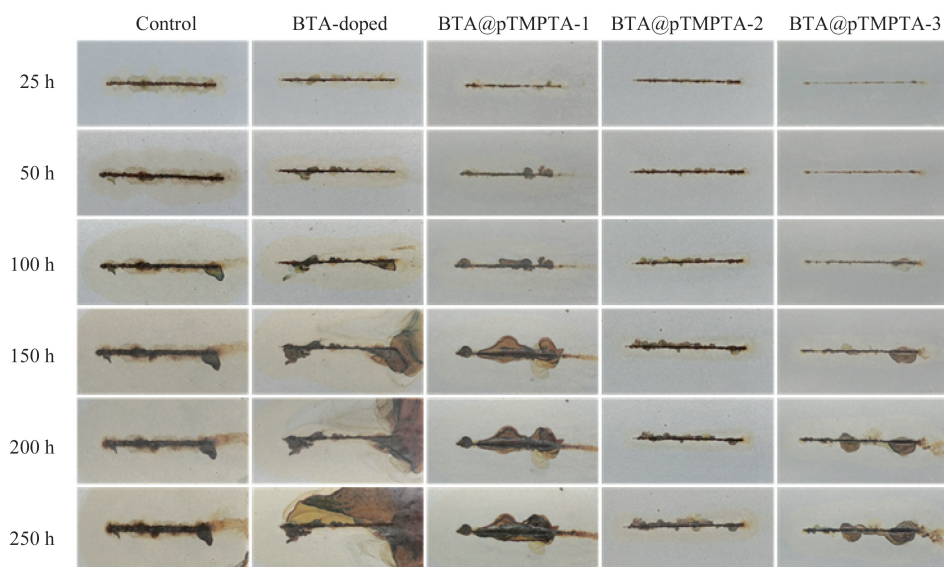


图 10 纯树脂涂层、添加 BTA 的涂层和添加不同孔结构 BTA@pTMPTA 多孔微球复合涂层的(划痕)盐雾测试照片

Fig. 10 Images of scratched pure resin coating, BTA-doped coating and composite coating containing microspheres with different porous structures and their control coatings after salt spray test

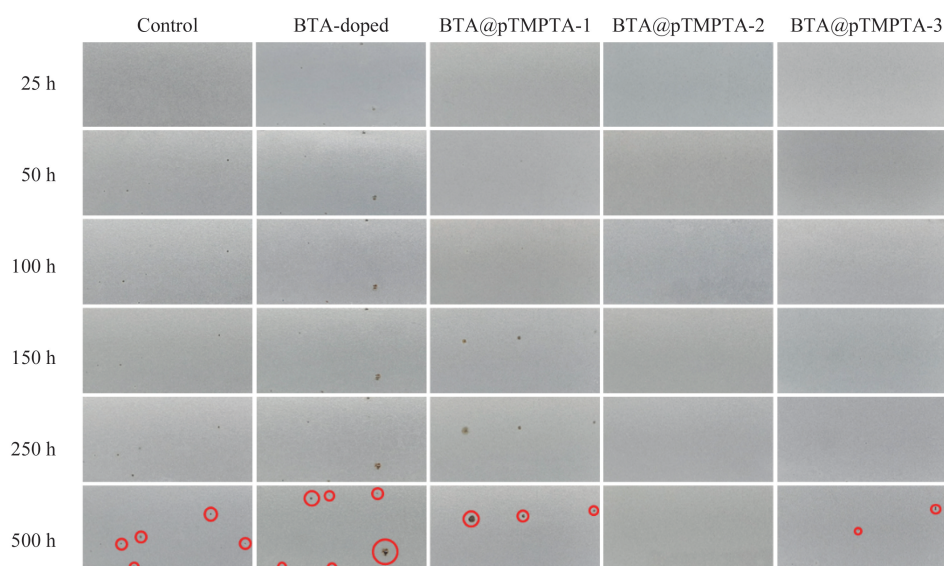


图 11 纯树脂涂层、添加 BTA 的涂层和添加不同孔结构 BTA@pTMPTA 多孔微球的复合涂层(完整)的盐雾测试照片

Fig. 11 Images of intact pure resin coating, BTA-doped coating and composite coatings containing microspheres with different porous structures after salt spray test

随后,进一步测试了完整涂层的耐盐雾性能,如图 11 所示。纯树脂涂层和直接添加 BTA 的对照涂层

在测试 500 h 后均表现出相对明显的点蚀现象。添加 BTA@pTMPTA 多孔微球的复合涂层表面的点蚀情况则较少,尤其 BTA@pTMPTA-2 复合涂层在 500 h 后仍未出现明显的点蚀。该测试结果也与划痕涂层所表现出的趋势一致。综合考虑制备所得微球的孔结构与机械性能和复合涂层所表现出的防腐蚀性能,因此采用 BTA@pTMPTA-2 聚合物多孔微球进行后续的实验。

2.5 添加 BTA@pTMPTA 多孔微球复合涂层的防腐蚀机理

对添加 BTA@pTMPTA 多孔微球复合涂层防腐蚀的可能机理进行推测,如图 12 所示。有机涂层在涂装及使用过程中不可避免地受到机械损伤而导致微观缺陷,腐蚀性介质由此侵入到金属基材表面并引起严重的腐蚀现象。随着 BTA@pTMPTA 多孔微球的引入,其中负载的缓蚀剂 BTA 随时间不断释放,并吸附在金属表面形成钝化膜,起到减缓或抑制腐蚀的作用^[19,20]。因此,添加有 BTA@pTMPTA 多孔微球的复合涂层可以实现涂层基体被动防腐和缓蚀剂主动防腐的协同作用,从而延长复合涂层体系的使用寿命。

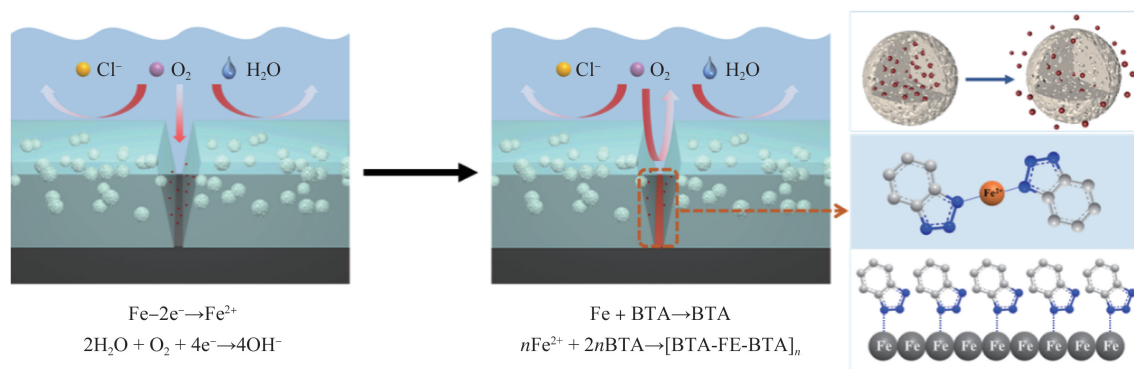


图 12 添加有 BTA@pTMPTA 多孔微球所得复合涂层的防腐蚀机理

Fig. 12 Anti-corrosion mechanism of composite coating with porous BTA@pTMPTA microspheres

3 结论

结合光聚合技术和乳液模板法并通过调节 TMPTA/甲苯比例,制备得到了一系列具有不同孔结构的 pTMPTA 多孔微球,将其用于负载缓蚀剂 BTA 制备了 BTA@pTMPTA 多孔微球。研究发现,随着 TMPTA/甲苯比例的提高,所得微球的孔结构逐渐明显,比表面积和孔径增加,BTA 的负载率随之增加,质量分数可达 20%。BTA@pTMPTA 微球中 BTA 的释放速率也随多孔微球孔径的增加而逐渐加快。将制备所得 BTA@pTMPTA 多孔微球添加到光固化树脂中构筑了防腐涂层。与纯树脂涂层相比,直接添加 BTA 会导致涂层性能的降低,而采用多孔微球进行负载 BTA 则能够有效改善并提高涂层的防腐蚀性能。随着多孔微球平均孔径的提高,复合涂层的防腐蚀性能呈现出上升趋势。当添加质量分数为 5%BTA@pTMPTA 多孔微球时,复合涂层表现出最优的防腐蚀性能,在 NaCl 溶液中浸泡 50 d 后电化学阻抗比纯树脂涂层提高 1 个数量级。划痕盐雾测试结果显示复合涂层腐蚀扩散现象受到明显抑制。

参 考 文 献

- [1] TAGHAVIKISH M, DUTTA N K, CHOUDHURY N R. Emerging corrosion inhibitors for interfacial coating[J]. Coatings, 2017, 7 (12): 217.
- [2] UDOH I I, SHI H W, DANIEL E F, et al. Active anticorrosion and self-healing coatings: a review with focus on multi-action smart coating strategies[J]. Journal of Materials Science & Technology, 2022, 116: 224-237.
- [3] VOEVODIN N N, GREBASCH N T, SOTO W S, et al. Potentiodynamic evaluation of sol-gel coatings with inorganic inhibitors[J]. Surface & Coatings Technology, 2001, 140(1): 24-28.
- [4] GARCIA-HERAS M, JIMENEZ-MORALES A, CASAL B, et al. Preparation and electrochemical study of cerium-silica sol-gel thin films[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2004, 380(1/2): 219-224.
- [5] JOSHI A, ABDULLAYEV E, VASILIEV A, et al. Interfacial modification of clay nanotubes for the sustained release of corrosion inhibitors[J]. Langmuir, 2013, 29(24): 7439-7448.

- [6] ZHEUDKEVICH M L, TEDIM J, FERREIRA M G S. "Smart" coatings for active corrosion protection based on multi-functional micro and nanocontainers[J]. *Electrochimica Acta*, 2012, 82: 314-323.
- [7] ZHANG Y, YU M, CHEN C, et al. Self-healing coatings based on stimuli-responsive release of corrosion inhibitors; a review[J]. *Frontiers in Materials*, 2022, 8: 795397.
- [8] WANG L, LI S N, FU J J. Self-healing anti-corrosion coatings based on micron-nano containers with different structural morphologies [J]. *Progress in Organic Coatings*, 2023, 175: 107381.
- [9] WU K Y, DOU P, GU Y, et al. Investigation of relationship between microcapsule shell structure, dispersion state and coating performance[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2023, 140(44): e54605.
- [10] LIU J Q, WU K Y, LIU R, et al. Robust SiO_2 /polymer hybrid microcapsule synthesized via emulsion photo-polymerization and its application in self-lubricating coatings[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2023, 184: 107856.
- [11] ZHANG L C, WU K Y, SUN G Q, et al. Investigation of particle size effect on the performance of micro/nano capsules and composite coatings[J]. *Colloids and Surfaces A:Physicochemical and Engineering Aspects*, 2023, 675: 132020.
- [12] ZHANG Q Q, CHEN Y X, LIU R, et al. Dual-action self-healing anticorrosive coating based on polyaniline microcapsules[J]. *Acta Polymerica Sinica*, 2023, 54(5): 720-730.
- [13] CAI Y P, CHEN Y H, HONG X Y, et al. Porous microsphere and its applications[J]. *International Journal of Nanomedicine*, 2013, 8(1): 1111-1120.
- [14] PENG S Y, HUANG B H, LIN Y Z, et al. Effect of surface functionalization and pore structure type on the release performance of mesoporous silica nanoparticles [J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2022, 336: 111862.
- [15] LANG M, HIRNER S, WIESBROCK F, et al. A review on modeling cure kinetics and mechanisms of photopolymerization[J]. *Polymers*, 2022, 14(10): 2074.
- [16] TAO J J, WU K Y, CHEN Y X, et al. A facile one-pot strategy for the preparation of porous polymeric microspheres via UV irradiation-induced polymerization in emulsions[J]. *Soft Matter*, 2023, 19(7): 1407-1417.
- [17] LI W, TAO J J, CHEN Y X, et al. Porous microspheres with corrosion sensing and active protecting abilities towards intelligent self-reporting and anti-corrosion coating[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2023, 178: 107468.
- [18] ZHANG Q Q, LI W, LIU X Y, et al. Polyaniline microspheres with corrosion inhibition, corrosion sensing, and photothermal self-healing properties toward intelligent coating[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2023, 16(1): 1461-1473.
- [19] HUANG Y, LIU T, MA L W, et al. Saline-responsive triple-action self-healing coating for intelligent corrosion control[J]. *Materials & Design*, 2022, 214: 110381.
- [20] 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.

(责任编辑:蒲锡鹏)

(上接第 75 页)

- [14] CAI Y, HUANG Y, ZHU K, et al. Symmetric metasurface with dual band polarization-independent high-Q resonances governed by symmetry-protected BIC[J]. *Optics Letters*, 2021, 46(16): 4049-4052.
- [15] LIU X, LI J, ZHANG Q, et al. Dual-toroidal dipole excitation on permittivity-asymmetric dielectric metasurfaces[J]. *Optics Letters*, 2020, 45(10): 2826-2829.
- [16] LIU Z, XU Y, LIN Y, et al. High-Q quasibound states in the continuum for nonlinear metasurfaces[J]. *Physical Review Letters*, 2019, 123(25): 253901.
- [17] WANG W, YAN H, XIONG L, et al. Symmetry-protected bound state in the continuum in the metasurface of dielectric nanodisk with the inclined surface[J]. *Journal of Modern Optics*, 2021, 68(13): 699-706.
- [18] LI H, YU S, YANG L, et al. High Q-factor multi-Fano resonances in all-dielectric double square hollow metamaterials[J]. *Optics & Laser Technology*, 2021, 140: 107072.
- [19] QIN M, PAN C, CHEN Y, et al. Electromagnetically induced transparency in all-dielectric U-shaped silicon metamaterials[J]. *Applied Sciences*, 2018, 8(10): 1799.

(责任编辑:赵海军)