

doi: 10.11933/j.issn.1007-9289.20170801002

纳米 Al_2O_3 改性三聚氰胺-脲醛自修复微胶囊的制备及应用

童晓梅, 郝芹芹, 闫子英, 葛诗洁
(陕西科技大学 化学与化工学院, 西安 710021)

摘要: 以纳米 Al_2O_3 改性三聚氰胺-脲醛树脂 (MUF) 为壁材, 环氧树脂为芯材, 采用原位聚合法合成了微胶囊, 并采用光学显微镜 (OM)、扫描电子显微镜 (SEM)、红外光谱仪 (FTIR)、X 射线光电子能谱分析仪 (XPS)、热重分析仪 (TGA) 等对其表面形貌、结构及热性能等进行了表征和测试; 将改性后的微胶囊加入自修复环氧树脂涂层中, 并对其热性能、力学性能、自修复性能及电化学性能进行测试。结果表明, 当芯壁比为 1.5 : 1、纳米 Al_2O_3 质量分数为 4.5% 时, 纳米 Al_2O_3 在壁材中均匀分布, 微胶囊的表面粗糙度和热稳定性均增加。当涂层中改性微胶囊质量分数为 5% 时, 涂层的热稳定性提高, 且涂层的拉伸强度、弯曲强度、冲击强度及粘结强度分别提高了 111.9%、55.1%、10.6% 和 51.9%; 制备的涂层具备较好的自修复性能; 涂层的耐腐蚀性能随着微胶囊质量分数的增大而增强。

关键词: 微胶囊; 纳米 Al_2O_3 ; 环氧树脂涂层; 自修复

中图分类号: TG174.46

文献标志码: A

文章编号: 1007-9289(2018)01-0156-09

Preparation and Application of Melamine-urea-formaldehyde Self-healing Microcapsules Modified by Nano- Al_2O_3

TONG Xiao-mei, HAO Qin-qin, YAN Zi-ying, GE Shi-jie

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Shaanxi University of Science and Technology, Xi'an 710021)

Abstract: Microcapsules were synthesized by in-situ polymerization with MUF resin modified by nano- Al_2O_3 as wall material and epoxy resin as the core material. The morphology, structure and thermal properties of the microcapsules were characterized by optical microscope(OM), scanning electron microscope(SEM), fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), X-ray photoelectron spectroscopy(XPS) and thermo gravimetric analysis (TGA). The microcapsules were applied to the epoxy resin matrix to prepare self-repair coating. The thermal property, mechanical properties, self-healing property and the electrochemical property of the coating were investigated. The results show that, when the core/wall ratio is 1.5 : 1 and the content of nano- Al_2O_3 is 4.5%, nano- Al_2O_3 is evenly distributed in the wall. The surface roughness and the thermal stability of microcapsules increase. When the microcapsules content is 5%, the thermal stability of the coating increases. The tensile strength, the bending strength, the impact strength and the bonding strength of the coating increase by 111.9%, 55.1%, 10.6% and 51.9%, respectively. The coating possesses good self-healing performance. The corrosion resistance of the coating increases with the increase of the microcapsule content.

Keywords: microcapsules; nano- Al_2O_3 ; epoxy resin coating; self-healing

收稿日期: 2017-08-01; 修回日期: 2017-12-28

网络出版日期: 2018-01-05 14:49; 网络出版地址: <http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.3905.tg.20180105.1448.036.html>

通讯作者: 童晓梅 (1979—), 女 (汉), 讲师, 博士; 研究方向: 环境友好型高分子材料; **E-mail:** tongxiaomei@sust.edu.cn

基金项目: 陕西科技大学博士启动基金 (BJ12-06); 陕西省科技计划项目 (2017GY-185); 西安市科技计划项目 (CX Y1701(3))

Fund: Supported by Doctor Startup Funds of Shaanxi University of Science and Technology (BJ12-06), Science and Technology Project of Shaanxi (2017GY-185) and Science and Technology Project of Xi'an City (CX Y1701(3))

引文格式: 童晓梅, 郝芹芹, 闫子英, 等. 纳米 Al_2O_3 改性三聚氰胺-脲醛自修复微胶囊的制备及应用[J]. 中国表面工程, 2018, 31(1): 156-164.

TONG X M, HAO Q Q, YAN Z Y, et al. Preparation and application of melamine-urea-formaldehyde self-healing microcapsules modified by nano- Al_2O_3 [J]. China Surface Engineering, 2018, 31(1): 156-164.

0 引言

自修复(Self-healing)材料是智能材料的一个分支,它模拟生物体损伤自修复的机理,对材料在使用过程中产生的损伤进行自我修复^[1-2]。微胶囊填充型自修复涂层是自修复涂层体系中重要的一类,并成为近年来一个新的科学研究热点^[3-5]。

三聚氰胺-脲醛树脂(MUF)是一种常用的微胶囊囊壁材料,韧性较好,但其与涂层基体结合能力较弱,且热稳定性差,从而影响微胶囊的应用效果^[6-7]。廖乐平^[8]等模仿生物损伤自愈合原理设计了潜伏型微胶囊自修复环氧涂层,对不同微胶囊含量的环氧自修复涂层力学性能的测试表明,微胶囊的加入使涂层的冲击性能和附着力下降。因此在保证微胶囊自修复功能的同时,应尽量减少因微胶囊引入而导致的涂层材料力学性能下降。ES-HAGHI^[9]采用硅烷偶联剂改性亚麻油/乙基纤维素微胶囊,对含不同微胶囊含量的水性丙烯酸涂层的拉伸性能进行研究,发现改性后的微胶囊与涂层的界面相容性提高,涂层的拉伸性能有所提高。

纳米 Al₂O₃ 机械强度高,热稳定性好,对提高涂层力学性能和稳定性等方面有良好效果。但目前将纳米 Al₂O₃ 应用于改性微胶囊填充型自修复涂层的研究还比较少^[10-12]。文中以纳米 Al₂O₃ 改性三聚氰胺-脲醛树脂为壁材,环氧树脂为芯材,通过原位聚合法制备纳米 Al₂O₃ 改性三聚氰胺-脲醛自修复微胶囊,对其表面形貌、化学结构及热性能等进行了表征和测试。然后将上述改性微胶囊与潜伏型固化剂埋植于环氧树脂基材中制备自修复涂层,考察了微胶囊的加入对涂层力学性能的影响,并探究了自修复涂层的自修复性能和电学性能。

1 试验

1.1 微胶囊的制备

将尿素、甲醛、三聚氰胺按物质的量比为 3:9:1 进行投料,加入三口烧瓶中后用三乙醇胺调节体系 pH 为 8~9,在水浴温度为 70 ℃ 时搅拌反应 1 h 得透明粘稠预聚体,加入适量纳米 Al₂O₃(γ 相,粒径 10 nm,纯度 99.99%) 超声分散 10 min 得改性三聚氰胺-脲醛树脂预聚体;取不同芯壁比的环氧树脂,用十二烷基苯磺酸钠作乳化剂,1 000 r/min 转速下搅拌分散于蒸馏水中,

形成 O/W 型芯材乳液。

将预聚体与芯材乳液在 500 r/min 转速下混合搅拌 2 h,在此期间用浓度为 30% 的柠檬酸调节体系 pH 为 2~3,反应 1.5 h 后,再用 NaOH 调节 pH 为 5~6,完成微胶囊的固化。再经冷却、过滤、干燥,得到纳米 Al₂O₃ 改性三聚氰胺-脲醛自修复微胶囊产品。

1.2 自修复涂层的制备

室温下,在 200 r/min 转速下将改性后的微胶囊分散到环氧树脂基体中,搅拌 5 min;然后加入占涂料质量比为 7% 的基体固化剂乙二胺,搅拌 5 min;再加入一定比例的潜伏型固化剂 2-甲基咪唑,搅拌 20 min,混合均匀。

按照国标 GB/T 20777-2006 要求,用线棒涂布器(RDS,上海艾测仪器科技有限公司)将涂料刷涂在马口铁板(尺寸为 25 mm×120 mm×0.3 mm)试板上,待涂层常温固化后,得到微胶囊填充型自修复涂层。

1.3 结构表征与性能测试

采用 OM(BK-POL,重庆奥特光学仪器有限公司)和 SEM(FEI Verios 460,美国 FEI 公司)观察微胶囊表面形貌;采用 FTIR(VERTEX-80,德国 Bruker 公司)表征微胶囊的化学结构;采用 X 射线光电子能谱分析仪(Axis SUPRA,英国 Kratos 公司)表征改性前后微胶囊表面的化学元素;采用热重分析仪(Q500,美国 TA 公司)测试微胶囊及自修复涂层的热稳定性。

利用漆膜冲击器(QCJ,天津永利达实验室设备有限公司)对自修复涂层的冲击性能进行测试;利用万能拉力试验机(XWW-20B,承德市金建检测仪器有限公司)对自修复涂层的拉伸强度、弯曲强度和粘结强度进行测试。

对自修复涂层(改性微胶囊质量分数为 9%)进行“十字形”划伤,划痕深度达到涂层与金属基材界面,在烘箱中经 120 ℃ 加热 4 h 后,在 SEM 下观察涂层的自修复情况。

将涂覆自修复涂层的试样置于 3.5%NaCl 溶液的电解池中,利用电化学工作站(PAR,美国 AMETEK 公司)测试自修复涂层试样的交流阻抗谱(EIS),采用三电极工作体系:饱和甘汞电极(SCE)为参比电极,铂片为辅助电极,待测试涂

层试样为工作电极,测试介质为3.5%NaCl水溶液,频率范围为 10^{-2} ~ 10^5 Hz,交流正弦波振幅为10 mV,测试温度为25 ℃。

2 结果与讨论

2.1 微胶囊的表面形貌

2.1.1 芯壁比对微胶囊形貌的影响

图1为不同芯壁比微胶囊的OM形貌。由图1(a)可以看出,当芯壁比为0.5:1时,产物中微胶囊较少,多为壁材聚合物,且微胶囊粒径大小不均。这是因为芯材用量较小,壁材聚合物在芯材

表面的团聚量较大,导致微胶囊的表面越粗糙,且包覆率较低;由图1(b)可以看出,当芯壁比为1:1时,形成的微胶囊含量增多,包覆效果较好,壁材聚合物的团聚量减少;由图1(c)可以看出,当芯壁比为1.5:1时,微胶囊表面光滑,形状规则,且包覆情况良好,粒径大小比较均匀;由图1(d)可以看出,当芯壁比为2:1时,微胶囊形貌不规则且包覆率不高。这是由于芯材量多,壁材量少,使得壁材聚合物难以完全包覆芯材,部分微胶囊在剪切力的作用下已破裂。因此,为合成粒径适当,表面光滑致密的微胶囊,确定芯壁比为1.5:1。

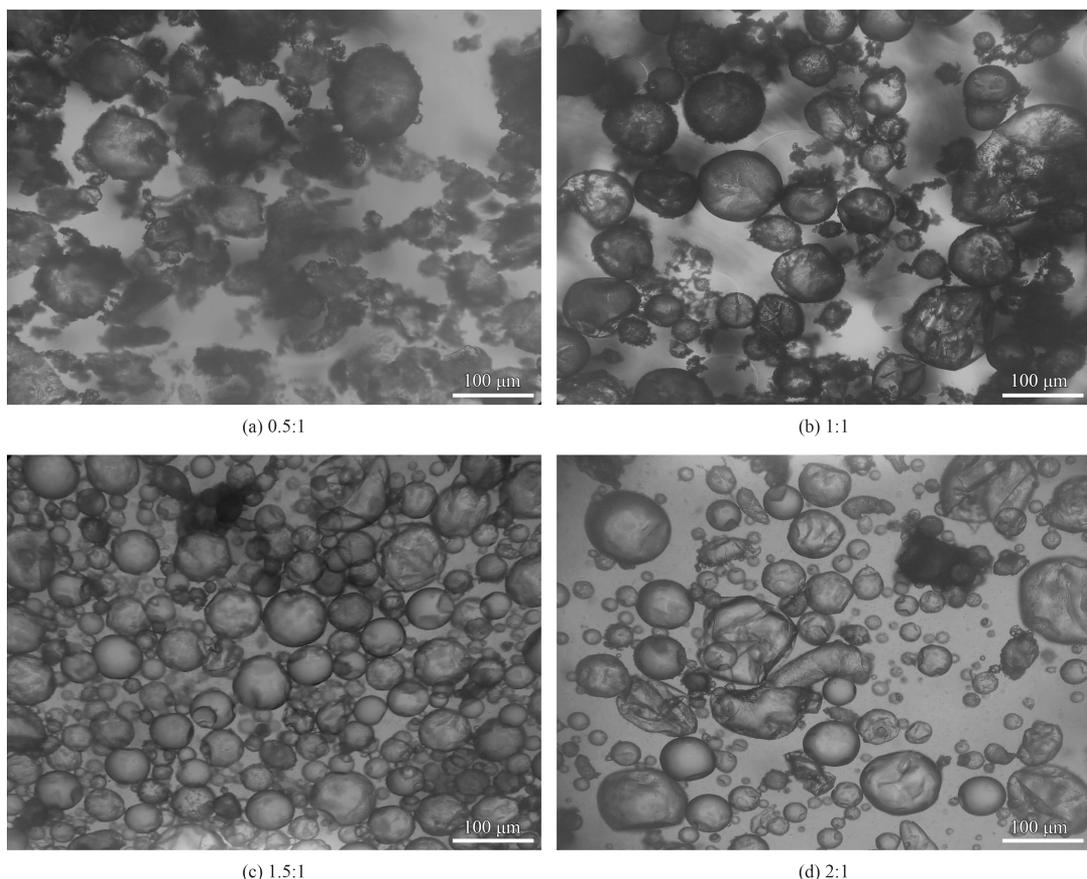


图1 不同芯壁比微胶囊的OM形貌

Fig.1 OM images of microcapsules with different ratio of core to shell

2.1.2 Al₂O₃含量对微胶囊形貌的影响

图2和图3分别为含不同纳米Al₂O₃含量微胶囊的OM和SEM形貌。从图2和图3可以看出,改性前的微胶囊表面比较光滑,改性后的微胶囊表面则覆盖了一层薄膜,且随着纳米Al₂O₃质量分数的增加,微胶囊表面粗糙度增大,且局

部有小的凸起结构。这是由于添加的纳米Al₂O₃在微胶囊表面沉积造成的。当纳米Al₂O₃质量分数为6%时,微胶囊的表面粘附有微球,这可能是由于纳米Al₂O₃质量分数较大,部分纳米Al₂O₃在反应过程中自身发生团聚,并被微胶囊壁材包覆而形成微球。因此,确定Al₂O₃质量分数为4.5%。

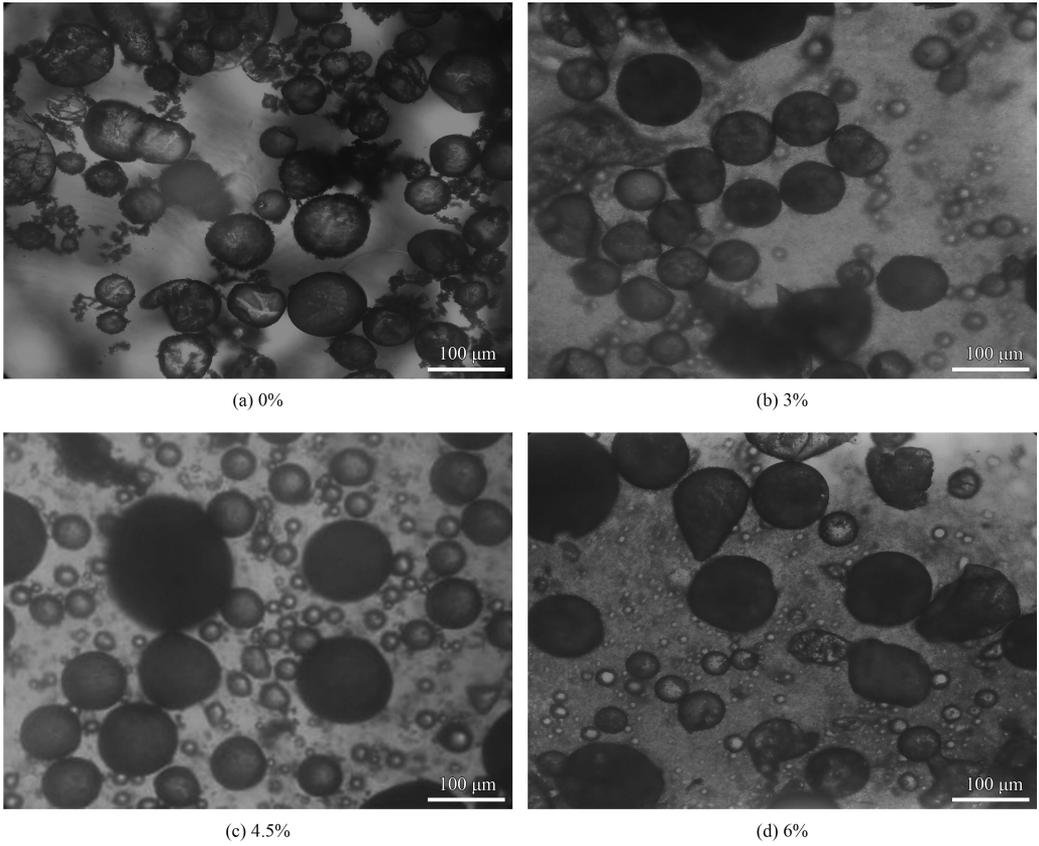


图2 不同纳米 Al_2O_3 含量微胶囊的 OM 形貌

Fig.2 OM images of microcapsules with different content of nano- Al_2O_3

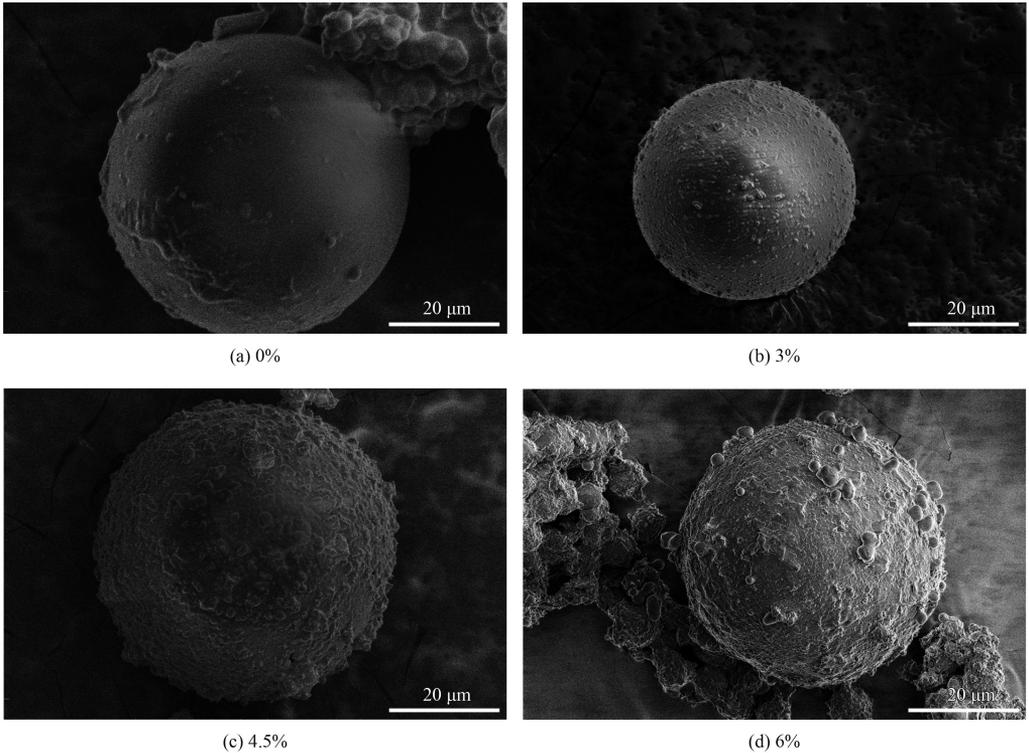


图3 不同纳米 Al_2O_3 含量微胶囊的 SEM 形貌

Fig.3 SEM images of microcapsules with different content of nano- Al_2O_3

2.2 微胶囊的化学结构

图4为环氧树脂、未改性微胶囊壁材、未改性及改性微胶囊的红外光谱图。从曲线a可以看出, $3\,500\text{ cm}^{-1}$ 处为 $-\text{OH}$ 的伸缩振动, $2\,886\text{ cm}^{-1}$ 处为 $-\text{CH}$ 的特征吸收, $1\,608\text{ cm}^{-1}$ 和 $1\,507\text{ cm}^{-1}$ 处为苯环的特征吸收峰, 912 cm^{-1} 和 823 cm^{-1} 为环氧基团特征峰。从曲线b可以看出, 815 cm^{-1} 处为三聚氰胺中三嗪环的特征吸收峰, $1\,245\text{ cm}^{-1}$ 处为 $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 的特征吸收峰, $1\,654\text{ cm}^{-1}$ 处为三嗪环中 $\text{C}-\text{N}$ 伸缩振动峰。曲线c中出现了芯材环氧树脂和未改性微胶囊壁材的特征峰。曲线d红外光谱图中吸收峰的位置和强度与曲线c中基本一致, 说明已成功合成了改性环氧树脂微胶囊, 且纳米 Al_2O_3 的加入并没有破坏微胶囊壁材预聚体之间的缩聚反应。

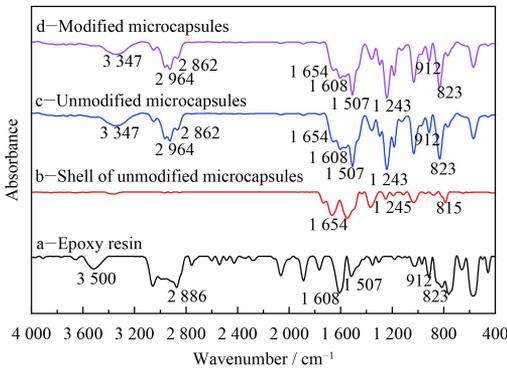


图4 环氧树脂、未改性微胶囊壁材、未改性及改性微胶囊的红外光谱图

Fig.4 FTIR of epoxy resin, shell of unmodified microcapsules, unmodified and modified microcapsules

2.3 微胶囊表面的化学元素

图5为改性前后微胶囊表面的X射线光电子

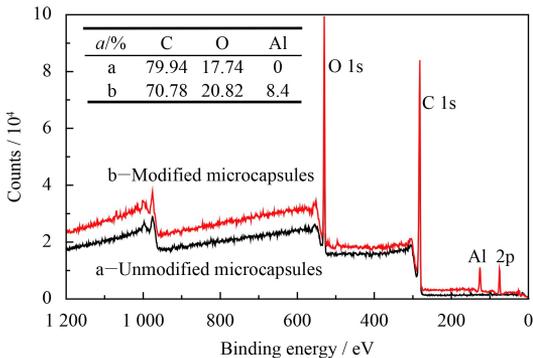


图5 未改性及改性微胶囊的XPS能谱图

Fig.5 XPS patterns of unmodified and modified microcapsules

能谱图。可见, 改性前微胶囊表面的不含Al元素; 改性后微胶囊表面出现Al元素, 且原子数分数为8.4%, 证明微胶囊表面形成了一层 Al_2O_3 包覆层, 表明纳米 Al_2O_3 已成功改性微胶囊。

2.4 微胶囊的热稳定性

图6为不同纳米 Al_2O_3 质量分数改性微胶囊的TGA曲线。随着 Al_2O_3 质量分数增大, 微胶囊的耐热性呈先增后降趋势。未改性微胶囊的热失重主要有3个阶段: 在 $200\text{ }^\circ\text{C}$ 之前, 失重很少, 可能是微胶囊表面残留水分的挥发; $200\sim 300\text{ }^\circ\text{C}$ 之间失重明显, 质量损失约为15%, 这是因为微胶囊的壁材发生热分解反应; $300\sim 450\text{ }^\circ\text{C}$ 间失重加速, 质量损失约为83%, 这主要是芯材的热分解造成的。当纳米 Al_2O_3 质量分数增加到4.5%过程中, 微胶囊的热稳定性逐渐提高, 这主要是由于纳米 Al_2O_3 稳定性强, 随着纳米 Al_2O_3 质量分数的增大, 在微胶囊表面沉积量增多, 形成的包覆层增厚, 导致微胶囊的热稳定提高; 当纳米 Al_2O_3 质量分数为6%, 微胶囊的TGA曲线明显前移, 这可能是由于纳米 Al_2O_3 质量分数较高时, 部分纳米 Al_2O_3 在反应过程中自身发生团聚, 并被微胶囊壁材包覆而形成微球, 从而阻碍了微胶囊的形成。这说明在壁材中适量添加纳米 Al_2O_3 , 有助于提高微胶囊的热稳定性。综上, 当纳米 Al_2O_3 质量分数为4.5%时, 微胶囊的耐热性较高, 热稳定温度约为 $210\text{ }^\circ\text{C}$ 。同时确定以下涂层所用改性微胶囊中纳米 Al_2O_3 质量分数均为4.5%。

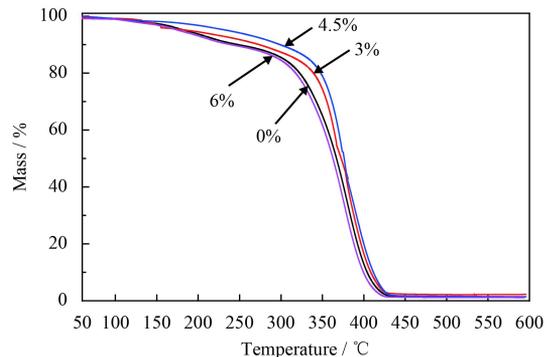


图6 不同纳米 Al_2O_3 含量改性微胶囊的TGA曲线

Fig.6 TGA curves of modified microcapsules with different content of the nano- Al_2O_3

2.5 自修复涂层的热稳定性

图7为不同改性微胶囊含量自修复涂层的

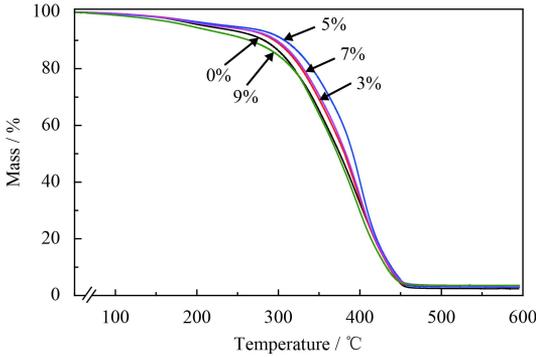


图7 不同改性微胶囊含量自修复涂层的 TGA 曲线

Fig.7 TGA curves of the self-healing coatings with different content of the modified microcapsules

TGA 曲线。由图 7 可知, 自修复涂层的热稳定性随着改性微胶囊含量的增加呈先增加后降低的趋势。当改性微胶囊含量为 0% 时, 涂层在 150 °C 前有少量质量损失, 这主要是涂层中残余的水分和有机溶剂的挥发造成的; 在 150~300 °C 间涂层的质量损失约为 8%, 这可能是由于涂层中未完全固化的基体与潜伏型固化剂反应造成的; 300~450 °C 之间质量损失约为 85%, 主要是由涂层样品发生分解造成的。随着涂层中改性微胶囊的含

量的增多, 涂层的 TGA 曲线明显右移, 这可能是因为改性后微胶囊的热稳定性比涂层高, 适量添加改性后的微胶囊使涂层的耐热性增强。但当改性微胶囊含量增加到 9% 时, 涂层的热稳定性反而下降, 这可能是因为改性微胶囊含量增多, 其在涂层基体中分散不均匀, 使得涂层的缺陷增多, 导致自修复涂层的热稳定性下降。综上, 当改性微胶囊含量为 5% 时, 涂层的热稳定性较好。

2.6 自修复涂层的力学性能

在涂层中添加微胶囊会对涂层的力学性能(如拉伸强度、弯曲性能、冲击强度和粘结强度)有一定影响。改变改性微胶囊质量分数(0%、3%、5%、7%和9%), 考察其对涂层力学性能的影响, 结果如图 8 所示。随着改性微胶囊含量的增加, 自修复涂层的拉伸强度、弯曲强度、冲击强度及粘结强度均呈现先升高后降低的趋势。且当改性微胶囊的含量为 5% 时, 涂层的拉伸强度、弯曲强度、冲击强度及粘结强度提高的幅度均较大, 与未添加改性微胶囊的涂层相比, 此时的拉伸强度、弯曲强度、冲击强度及粘结强度分别为提高了 111.9%、55.1%、10.6% 和 51.9%。

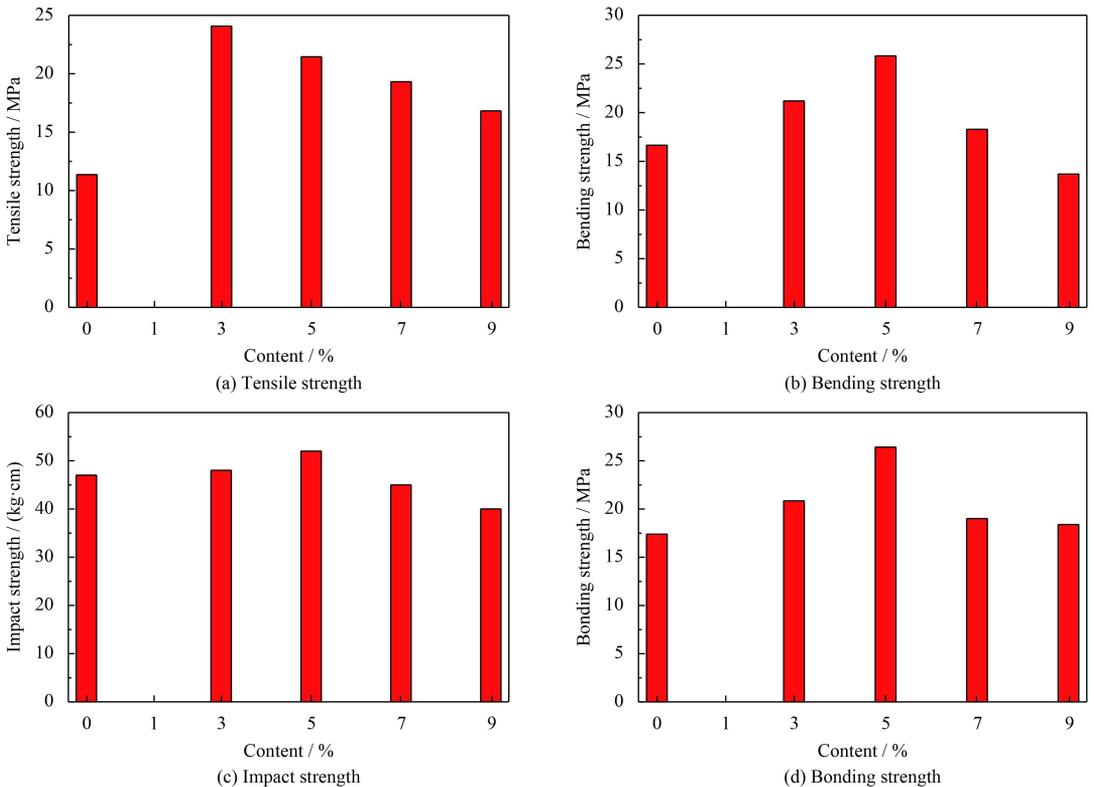


图8 不同改性微胶囊含量自修复涂层的力学性能

Fig.8 Mechanical properties of the self-healing coatings with different content of the modified microcapsules

这可能是因为微胶囊经过改性后,表面粗糙度增加。当改性微胶囊的含量较低时,其分散性较好,与环氧树脂涂层基体的界面接触面积增大,粘结力增强,使涂层的韧性提高,进而导致涂层的力学性能增加;但随着改性微胶囊的含量继续增大,改性微胶囊分散性变差,易产生团聚,涂层内空隙率也随之增加,导致涂层柔韧性降低,同时由于微胶囊的芯材是液体,在外界作用力下,微胶囊破裂,芯材流出后会产生空穴,造成涂层内部应力易集中,微胶囊含量越大,应力集中点数量越多,对涂层的破坏作用越强,从而使涂层的力学性能下降。

2.7 自修复涂层的修复性能

图9和图10分别为自修复涂层预置划痕的OM形貌和修复前后自修复涂层的SEM形貌。从图10中可以看出,修复后的涂层十字划伤处有明显的愈合趋势,受损部位已被聚合物修补。这是由于涂层被划伤时微胶囊发生破裂,并在裂纹区

域释放修复剂环氧树脂,在加热条件下,涂层基体中潜伏型固化剂(2-甲基咪唑)中的叔胺氮原子使修复剂中的环氧基开环,形成带有氧负离子的加成产物,该产物能够继续使修复剂中的环氧基开环,并与之发生聚合反应,反应会一直持续至修复剂中环氧官能团消耗殆尽,最后生成的网状聚合物,填补划伤位置,体现了涂层自修复作用。

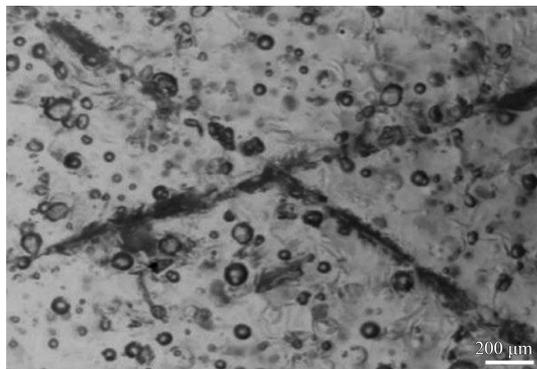
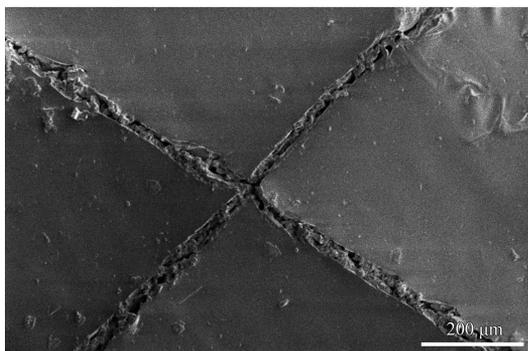
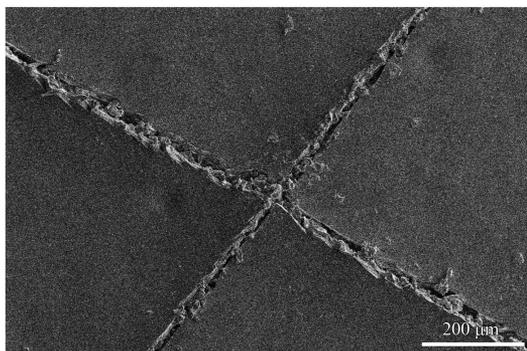


图9 自修复涂层预置划痕的OM形貌

Fig.9 OM image of the preset scratches on self-healing coating



(a) Before self-healing



(b) After self-healing

图10 修复前后自修复涂层的SEM形貌

Fig.10 SEM images of the self-healing coatings before and after self-healing

2.8 自修复涂层的化学结构

图11为修复前后自修复涂层的红外光谱图。从图11(a)中可以看出,修复前自修复涂层在 $3\,523$ 、 $2\,966$ 和 814 cm^{-1} 附近分别出现羟基、碳氧双键和三嗪环的伸缩振动吸收峰,这5个特征峰是自修复微胶囊的壁材三聚氰胺-脲醛树脂的特征峰,且在 $1\,508\text{ cm}^{-1}$ 和 912 cm^{-1} 分别出现苯环和环氧基团特征峰,这属于自修复微胶囊的芯材环氧树脂的特征峰;在 $1\,575$ 、 $1\,460$ 、 $1\,676$ 及 $3\,012\text{ cm}^{-1}$ 分别出现咪唑环、碳碳双键及不饱和氢的伸缩振动吸收峰,这5个特征峰是潜伏型固化

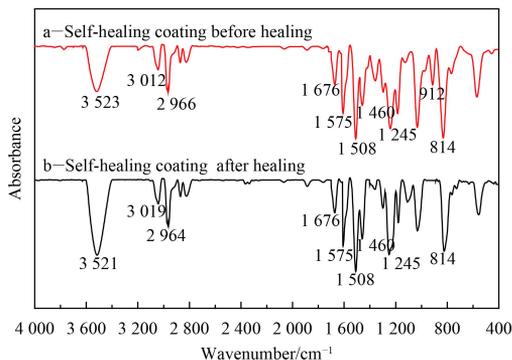


图11 修复前后自修复涂层的红外光谱图

Fig.11 FTIR of self-healing coating before and after healing

剂 2-甲基咪唑的特征峰。从图 11(b) 中可以看出, 修复后的自修复涂层亦出现大部分上述特征峰, 但在 912 cm^{-1} 处环氧基团的特征峰消失, 在 $3\ 500\text{ cm}^{-1}$ 处羟基峰增强, 且在 $1\ 245\text{ cm}^{-1}$ 处碳氧碳峰增强。这主要是因为当涂层受到损伤时, 裂纹处的微胶囊破裂, 在裂纹区域释放出修复剂环氧树脂, 并接触到涂层基体中的潜伏型固化剂后, 在固化剂作用下, 修复剂环氧树脂的环氧基团开环, 并与之发生聚合反应, 生成新的羟基和碳氧碳键。综上, 说明修复前后涂层裂纹处的化学结构发生变化, 且进一步说明了添加自修复微胶囊后的涂层具有自修复性能。

2.9 自修复涂层的电化学性能

图 12 为不同改性微胶囊含量自修复涂层的 EIS 谱图。由图 12(a) 可知, 涂层的阻抗值随着改性微胶囊含量的增加而增大。这是由于涂层中改性微胶囊含量较大时, 修复剂环氧树脂的含量较大, 其与涂层基体中的潜伏型固化剂的有效聚合

度较高, 生成的聚合物在金属工作电极裸露处形成保护层, 阻隔了工作电极直接与电解质溶液的直接接触, 保护底材金属免受腐蚀的作用。当改性微胶囊的含量为 9% 时, 涂层的阻抗值达 $1.08 \times 10^7\ \Omega \cdot \text{cm}^2$ 。

由图 12(b) 可知, 当涂层中改性微胶囊含量较高时, 修复后的涂层在高频段出现一段容抗弧, 且容抗弧半径比较大。当改性微胶囊含量低于 5% 时, 涂层的 Nyquist 图在高频段出现了一个容抗弧, 在低频段容抗弧实部收缩, 且随着改性微胶囊含量的降低, 涂层高频段容抗弧进一步缩小, 在低频段的容抗弧继续向实部收缩, 说明随着涂层中改性微胶囊含量降低, 修复剂环氧树脂的含量减少, 其有效聚合度降低, 使涂层裂纹修复效果降低, 电解质溶液通过涂层中未完全被修复的裂纹不断向底材渗入, 使涂层裂纹处耐腐蚀性能降低。

由图 12(a) 也可知, 随着扫描频率值增大, 自修复涂层的阻抗值呈现下降趋势。这说明随着扫描频率值增大, 电解质溶液中大量氯离子渗透涂层, 到达涂层与金属底材界面处, 使涂层产生剥离现象, 导致腐蚀加剧, 自修复涂层对金属的保护作用逐渐减弱。

3 结论

(1) 采用原位聚合法成功合成了纳米 Al_2O_3 改性三聚氰胺-脲醛自修复微胶囊, 且当纳米 Al_2O_3 质量分数为 4.5% 时, 微胶囊的表面粗糙度和热稳定性均提高。将其应用到环氧涂层基体中, 成功地制备了微胶囊填充型自修复涂层。

(2) 自修复涂层的热稳定性随着改性微胶囊质量分数的增加呈先增加后降低的趋势, 当改性微胶囊含量为 5% 时, 其热稳定性较好。

(3) 改性微胶囊含量较低时, 自修复涂层的拉伸强度、弯曲性能、冲击强度和结强度略有增强; 当微胶囊质量分数为 5% 时, 与未添加改性微胶囊的涂层相比, 此时涂层的拉伸强度、弯曲强度、冲击强度及粘结强度分别提高了 111.9%、55.1%、10.6% 和 51.9%。

(4) 制备的自修复涂层具有较好的自修复性能和耐腐蚀性能, 且其耐腐蚀性能随着涂层基体中改性微胶囊含量的增加而逐渐增强。当改性微胶

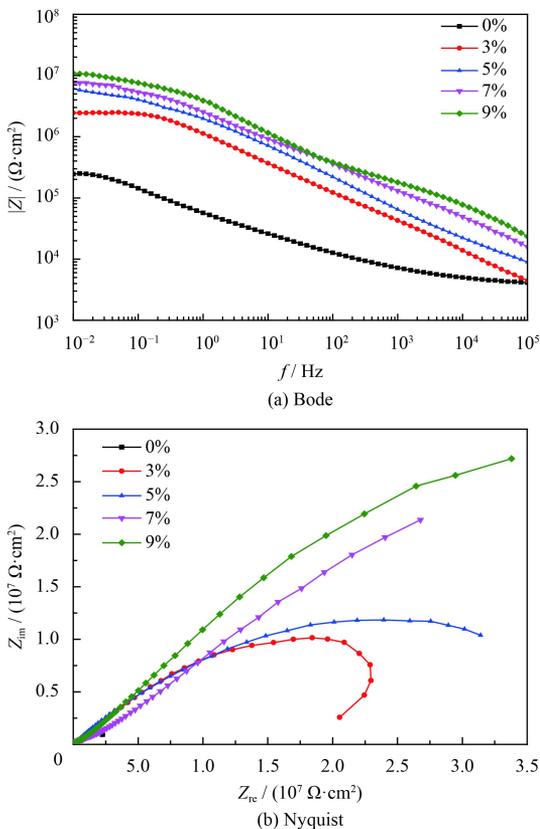


图 12 不同改性微胶囊含量自修复涂层的 EIS 谱图

Fig.12 EIS spectroscopy of self-healing coatings with different content of the modified microcapsules

囊的质量分数为 9% 时, 自修复涂层的电化学阻抗值为 $1.08 \times 10^7 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 。

参考文献

- [1] 郭亚昆, 邹东利, 赵鹏翔, 等. 外援型自修复体系及其在环氧基复合材料中的应用[J]. 材料导报, 2017, 31(1): 72-75.
GUO Y K, ZOU D L, ZHAO P X. External self-healing systems and their application in epoxy polymers[J]. Materials Review, 2017, 31(1): 72-75 (in Chinese).
- [2] LI H Y, CUI Y X, WANG H Y, et al. Preparation and application of polysulfone microcapsules containing tung oil in self-healing and self-lubricating epoxy coating[J]. Colloids & Surfaces A: Physicochemical & Engineering Aspects, 2017, 518: 181-187.
- [3] 李海燕, 崔业翔, 王晴, 等. 自修复涂层材料研究进展[J]. 高分子材料科学与工程, 2016, 32(10): 177-180.
LI H Y, CUI Y X, WANG Q, et al. Research advances in self-healing coatings materials[J]. Polymer Materials Science and Engineering, 2016, 32(10): 177-180 (in Chinese).
- [4] SONG J H, CUI X F, LIU Z, et al. Advanced microcapsules for self-healing conversion coating on magnesium alloy in $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ solution with microcapsules containing $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ [J]. Surface & Coatings Technology, 2016, 307: 500-505.
- [5] SIVA T, SATHIYANARAYANAN S. Self-healing coatings containing dual active agent loaded urea formaldehyde (UF) microcapsules[J]. Progress in Organic Coatings, 2015, 82: 57-67.
- [6] CAI X L, FU D T, QU A L. Effects of surface modification on the properties of microcapsules for self-healing[J]. Journal of Wuhan University of Technology: Materials Science Edition, 2015, 30(6): 1234-1239.
- [7] 王充. 三聚氰胺-尿素-甲醛树脂稳定性的研究[D]. 哈尔滨: 东北林业大学, 2012.
WANG C. Study on stability of melamine-urea-formaldehyde adhesive[D]. Harbin: Northeast Forestry University, 2012 (in Chinese).
- [8] 廖乐平, 张伟, 赵阳. 仿生自修复环氧树脂涂层制备及性能[J]. 中国表面工程, 2013, 26(4): 88-93.
LIAO L P, ZHANG W, ZHAO Y. Preparation and performance of self-healing epoxy coatings[J]. China Surface Engineering, 2013, 26(4): 88-93 (in Chinese).
- [9] ES-HAGHI H, MIRABEDINI S M, IMANI M, et al. Mechanical and self-healing properties of a water-based acrylic latex containing linseed oil filled microcapsules: Effect of pre-silanization of microcapsules' shell compound[J]. Composites Part B: Engineering, 2016, 85: 305-314.
- [10] 汪海平, 李猛强. 纳米 Al_2O_3 改性环氧树脂微胶囊的制备及表征[J]. 化工新型材料, 2016, 44(3): 164-168.
WANG H P, LI M Q. Synthesis and characterization of epoxy resin microcapsules modified with nano- Al_2O_3 [J]. New Chemical Materials, 2016, 44(3): 164-168 (in Chinese).
- [11] FERIDOON A, AHANGARI M G, JAHANSHAHI M. Effect of nanoparticles on the morphology and thermal properties of self-healing poly(urea-formaldehyde) microcapsules[J]. Journal of Polymer Research, 2013, 20(6): 1-8.
- [12] 何小芳, 曹四振, 张崇, 等. 纳米氧化铝在聚合物改性中的研究进展[J]. 化工新型材料, 2012, 40(5): 7-10.
HE X F, CAO S Z, ZHANG C, et al. Research progress of nano-alumina modified polymer[J]. New Chemical Materials, 2012, 40(5): 7-10 (in Chinese).

(责任编辑: 王文宇)