

聚多巴胺改性中空介孔二氧化硅微球 在水性涂料中的应用

刘巧宾¹, 范俊梅¹, 孙金鹏¹, 李冬至¹, 王雁², 张汉玲³

1. 北华航天工业学院, 河北 廊坊 065000

2. 新奥科技发展有限公司, 河北 廊坊 065000

3. 临沂斯科瑞聚氨酯材料有限公司, 山东 临沂 276000

DOI:10.61369/ME.2026020039

摘 要 : 本研究构建了 BTA@DMSNs/PDA 多功能微胶囊, 并将其应用于水性涂料, 旨在提升涂层的防腐性能。该微胶囊以聚多巴胺 (PDA) 为改性层, 利用其优异的粘附性、生物相容性和化学活性, 有效改善了微胶囊在水性涂料中的分散性、稳定性以及与基体的界面结合力。通过 SEM、TEM、XRD 等手段对微胶囊的结构和组成进行了表征。并将制备的 BTA@DMSNs/PDA 微胶囊加入到水性聚氨酯 (WPU) 树脂中, 配制为具备防腐特性的水性涂料。为全面评估其性能, 系统测试了涂层的电化学腐蚀能力与机械性能, 考察其防腐性能以及对涂层机械性能和附着力的影响。结果显示, BTA@DMSNs/PDA 微胶囊的加入增强了防腐涂层的性能; Tafel 曲线分析表明, 添加该微胶囊的水性涂料以其优异的电腐蚀速率及极化拟合后的比较, 表现出优异的耐腐蚀性能。

关 键 词 : 聚多巴胺; 微胶囊; 水性涂料; 防腐

Application of Polydopamine-Modified Hollow Mesoporous Silica Microspheres in Waterborne Coatings

Liu Qiaobin¹, Fan Junmei¹, Sun Jinpeng¹, Li Dongzhi¹, Wang Yan², Zhang Hanling³

1. North China Institute of Aerospace Engineering, Langfang, Hebei 065000

2. Xin'ao Technology Development Co., Ltd., Langfang, Hebei 065000

3. Linyi Skyruai Polyurethane Materials Co., Ltd., Linyi, Shandong 276000

Abstract : This study constructed BTA@DMSNs/PDA multifunctional microcapsules and applied them to waterborne coatings to enhance the corrosion resistance of the coatings. Using polydopamine (PDA) as a modifying layer, the microcapsules effectively improved their dispersion, stability, and interfacial adhesion to the substrate in waterborne coatings, leveraging PDA's excellent adhesion, biocompatibility, and chemical reactivity. The structure and composition of the microcapsules were characterized using SEM, TEM, XRD, and other techniques. The prepared BTA@DMSNs/PDA microcapsules were incorporated into waterborne polyurethane (WPU) resin to formulate waterborne coatings with corrosion-resistant properties. To comprehensively evaluate their performance, the electrochemical corrosion resistance and mechanical properties of the coatings were systematically tested, examining their corrosion resistance and impact on the mechanical properties and adhesion of the coatings. The results showed that the addition of BTA@DMSNs/PDA microcapsules enhanced the performance of the anticorrosive coatings; Tafel curve analysis indicated that the waterborne coatings containing these microcapsules exhibited excellent corrosion resistance, as evidenced by their superior electrochemical corrosion rates and polarization fitting comparisons.

Keywords : polydopamine; microcapsules; waterborne coatings; corrosion resistance

引言

金属腐蚀是制约工业装备、海洋工程、交通设施长期安全运行的关键问题, 全球每年因腐蚀造成的经济损失超万亿美元^[1]。有机防腐涂层因施工便捷、成本可控、防护效果显著, 成为金属防护最广泛的技术手段。传统溶剂型防腐涂料存在 VOC 排放高、环境污染大等缺陷, 水性聚氨酯涂料以水为分散介质, 具备绿色环保、施工安全等优势, 已成为防腐涂料发展的主流方向^[2]。但纯水性聚氨酯涂层

存在致密度不足、缺陷易扩展、缺乏自修复能力等问题,在高盐、高湿、强腐蚀环境下易出现起泡、脱落、锈蚀蔓延等失效现象,难以满足长效防腐需求^[3]。

微胶囊自修复技术为解决涂层缺陷修复难题提供了有效途径。将缓蚀剂封装于微纳米容器中,当涂层受损时,微胶囊响应腐蚀环境刺激释放缓蚀剂,在金属表面形成钝化膜,实现原位自修复^[4]。中空介孔二氧化硅(DMSNs)比表面积大、孔道规整、生物相容性好,是理想的缓蚀剂载体,但存在与树脂基体相容性差、易团聚、界面结合力弱等问题^[5]。聚多巴胺(PDA)在弱碱性条件下可自发氧化聚合,具备强粘附性、丰富官能团与良好化学活性,能显著改善无机填料与有机树脂的界面相容性^[6]。基于此,本研究采用溶胶-凝胶法制备DMSNs,负载BTA缓蚀剂后进行PDA表面改性,构建BTA@DMSNs/PDA智能防腐微胶囊,系统研究其结构、形貌及在水性聚氨酯涂料中的应用性能,为开发高性能智能水性防腐涂层提供实验支撑。

一、实验部分

(一) 实验原料与仪器

主要原料: 苯并三氮唑(BTA, AR)、正硅酸四乙酯(TEOS, AR)、十六烷基三甲基溴化铵(CTAB, AR)、盐酸多巴胺(AR)、三乙醇胺(TEA, AR)、水杨酸钠(AR)、水性聚氨酯乳液(工业级)、固化剂、流平剂、消泡剂等。主要仪器: S10-3 恒温磁力搅拌器、DZF-6032 真空干燥箱、KSL-1100x 马弗炉、CHI-760E 电化学工作站、S-4700 扫描电子显微镜(SEM)、H-9500 透射电子显微镜(TEM)、X'Pert-Pro MPD X 射线衍射仪(XRD)、傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR)、BET 比表面积测试仪、热重分析仪(TGA)、涂层测厚仪、铅笔硬度计、漆膜冲击器、盐雾试验箱。

(二) BTA@DMSNs/PDA 微胶囊制备

DMSNs 制备: 采用溶胶-凝胶法,将 0.13 g 三乙醇胺与 0.34 g 水杨酸钠溶于 50 mL 去离子水,加入 0.73 g CTAB 搅拌至完全溶解,缓慢滴加 8 mL TEOS, 400 r/min 搅拌 2 h;离心、乙醇洗涤, 60 °C 真空干燥, 600 °C 煅烧 5 h 去除模板,得到白色 DMSNs 粉末。

BTA@DMSNs 制备: 配制 BTA 乙醇饱和溶液,将 1 g DMSNs 加入 25 mL 饱和溶液中,磁力搅拌、超声分散, 25 °C 真空处理 2 h,重复 3 次;乙醇洗涤、60 °C 真空干燥 12 h,得到 BTA@DMSNs。

BTA@DMSNs/PDA 制备: 配制 pH=8.5 的 Tris-HCl 缓冲液,加入 30 mg BTA@DMSNs 超声分散,加入 120 mg 盐酸多巴胺, 25 °C 避光搅拌 12 h;离心、去离子水洗涤, 50 °C 干燥,得到 BTA@DMSNs/PDA 微胶囊。

(三) 水性防腐涂料制备

以水性聚氨酯树脂为基料,按质量比添加固化剂、流平剂(1~2 g)、增稠剂(1~2 g)、防闪锈剂(1~2 g)、消泡剂(1~2 g)、分散剂(1~2 g),分别添加制备的制备对比涂料。Q235 钢材经砂纸抛光、除油除锈处理,采用喷枪喷涂,固化,得到待测涂层。

(四) 表征与性能测试

结构表征: XRD (5° ~ 60° , 5° /min)、FT-IR (4000~400 cm^{-1})、BET (N_2 吸附-脱附)、TGA (25~600 °C, 10 °C/min,

N_2 气氛)。形貌分析: SEM (喷金处理)、TEM、EDS 能谱。力学性能: 厚度、光泽度、铅笔硬度、附着力(划格法)、耐冲击性、阻尼硬度。防腐性能: 电化学阻抗谱(EIS, 10^5 ~ 10^{-2} Hz, 5 mV)、极化曲线(-1 ~ 1 V, 10 mV/s)、3.5% NaCl 中性盐雾试验(GB/T 1771—2007)。

二、结果与讨论

(一) 微胶囊结构与形貌分析

将制备的 BTA@DMSNs/PDA 微胶囊进行电镜分析,如图 1 所示。

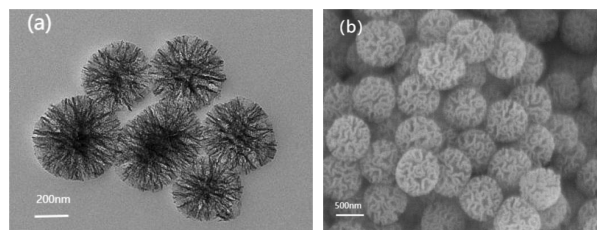


图1 BTA@DMSNs/PDA 微胶囊的微观电镜图

从图(a)和图(b)可以看出,产物为均匀的中空球形多孔结构,有着较为光滑的表面。

将配置的涂层进行电化学研究,将不同涂层极化曲线汇总于图3-14,并对各极化曲线拟合后汇总于表3-3。

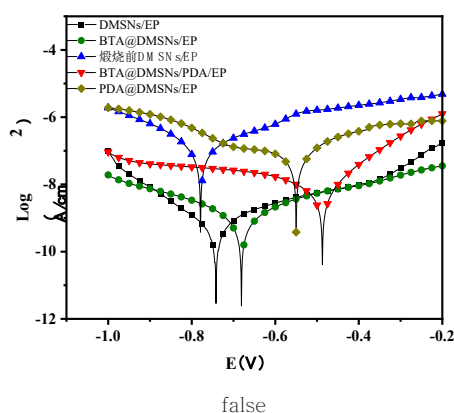


图2 不同涂层的极化曲线

表 1 不同涂层极化曲线的拟合结果

涂层	$J_{\text{corr}}/(\text{A} \cdot \text{cm}^{-2})$	$\Phi_{\text{corr}}(\text{V s. Ag/AgCl})/\text{V}$	$\nu_{\text{corr}}/\text{mm} \cdot \text{a}^{-1}$
DMSNs	8.05×10^{-10}	-0.751	9.36×10^{-6}
BTA@DMSNs	4.63×10^{-10}	-0.678	5.38×10^{-6}
BTA@DMSNs/PDA	2.63×10^{-10}	-0.488	3.06×10^{-6}
PDA@DMSNs	4.62×10^{-10}	-0.552	5.37×10^{-6}
煅烧前 DMSNs	5.52×10^{-9}	-0.775	6.42×10^{-5}

图3展示了不同涂层的极化曲线，表明其电化学行为存在差异，再结合表1可知改性后的 BTA@DMSNs/PDA 的腐蚀电位相对较高、腐蚀电流密度较低，表明该涂层具有较好的耐腐蚀性能。通过不同涂层极化曲线的拟合结果，可以得知，从电流密度上看，较低的腐蚀电流密度更能有效阻止腐蚀介质的渗透，BTA@DMSNs/PDA 的腐蚀电流密度最低为 $2.63 \times 10^{-10} \text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$ ，表明 BTA@DMSNs/PDA 的防腐蚀性能最好；相对于腐蚀电位来说，腐蚀电位越负，则越容易发生腐蚀。BTA@DMSNs/PDA 腐蚀电位为 -0.488V 最正，则最不容易发生腐蚀，且腐蚀速率越小，则耐腐蚀性越好。

三、结论

采用溶胶 - 凝胶法与多巴胺原位聚合，成功制备 BTA@DMSNs/PDA 多功能微胶囊，微胶囊呈球形中空介孔结构，BTA

负载均匀，PDA 包覆完整，比表面积 $374 \text{ m}^2/\text{g}$ ，热稳定性优异。聚多巴胺改性显著提升微胶囊在水性聚氨酯涂料中的分散性与界面结合力，复合涂层附着力 0 级、铅笔硬度 $\geq 5\text{H}$ 、耐冲击 50 cm、阻尼硬度 429 次，力学性能优良。BTA@DMSNs/PDA 微胶囊赋予涂层高效果防腐功能，自腐蚀电流密度 $2.63 \times 10^{-10} \text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$ ，盐雾 72 h 无明显腐蚀，防腐性能显著优于未改性涂层。本研究制备的 BTA@DMSNs/PDA 水性防腐涂料兼具环保性、力学性能与长效防腐能力，为金属腐蚀防护提供新型功能涂料方案，具有良好的学术价值与应用前景。

参考文献

[1] 傅伟强, 马心语, 杨家乐, 等. 金属有机框架材料在防腐涂层中的研究进展 [J]. 聚酯工业, 2025, 38 (02): 77-80.
[2] 武少峰, 满瑞, 宋成程, 等. 有机小分子改性石墨烯防腐涂料的研究进展 [J]. 上海涂料, 2025, 63 (01): 45-50.
[3] 方亮, 张淑芳, 王至恒, 等. MXene 基有机复合防腐涂层研究进展 [J]. 四川轻化工大学学报 (自然科学版), 2024, 37 (06): 1-14.
[4] 陈宏, 亢淑梅, 曹启栋, 等. 掺杂碳纳米管聚砜微胶囊自修复涂层耐蚀机理研究 [J]. 功能材料, 2025, 56 (04): 4180-4192.
[5] 石浩, 褚贵文, 李正利, 等. 中空二氧化硅微球包覆 2-巯基苯并噻唑自修复涂层防腐性能 [J]. 中国表面工程, 2023, 36 (05): 112-122.
[6] 王旭辉. 聚多巴胺 / 沸石咪唑杂化微胶囊的合成及其在自修复防腐涂层中的应用 [D]. 北京化工大学, 2024.