

·综述·

自修复防腐涂层

李熙宇 周梦萌 王 淳 苏 悦* 李明雪*

(河南大学化学与分子科学学院 河南省多金属氧酸盐化学重点实验室 开封 475004)

摘要: 金属腐蚀是工业领域面临的严峻问题,传统防腐涂层因易受环境侵蚀和机械应力产生裂纹,导致防护性能下降和修复困难。自修复防腐涂层因具备智能修复特性——无需频繁人工干预即可自主恢复防腐功能,现已成为防腐领域的研究热点之一。本文对自修复防腐涂层进行了系统性的综述,重点分析了外援型与本征型这 2 大体系的分类、修复机制、制备方法及其性能特点。外援型涂层借助微胶囊或纳米容器负载修复剂或缓蚀剂,涂层损伤时释放修复剂填补裂纹或缓蚀剂与基体反应形成保护膜,提升防腐性能,实现自修复。本征型涂层无需外部添加,依赖涂层自身的动态化学键以及形状记忆效应,即可通过键的可逆重组来实现损伤修复。

关键词: 自修复;防腐;本征型;外援型

Self-healing Anti-corrosion Coatings

LI Xi-yu, ZHOU Meng-meng, WANG Chun, SU Yue*, LI Ming-xue*

(Henan Key Laboratory of Polyoxometalate Chemistry, College of Chemistry and Molecular Sciences,
Henan University, Kaifeng 475004)

Abstract: Metal corrosion is a serious problem in the industrial field, and traditional anti-corrosion coatings are prone to cracking during service owing to mechanical stress or environmental erosion, leading to a decline in protective performance and difficulties in repair. Self-healing anti-corrosion coatings have become a key research focus in the field of corrosion protection owing to their intelligent repair characteristics, which autonomously restore anti-corrosion functions without frequent manual intervention. This paper systematically reviews the research progress of self-healing anti-corrosion coatings, focusing on the analysis of the repair mechanism, preparation methods, and performance characteristics of the two major systems, namely, externally assisted and intrinsically assisted coatings. With the help of microcapsules or nanocontainers loaded with restorative agents or corrosion inhibitors, when the coating is damaged, the restorative agents are released to fill the cracks, or the corrosion inhibitors react with the substrate to form a protective film, which improves the anticorrosion performance and realizes self-healing. Intrinsic coatings rely on the dynamic chemical bonding and shape memory effect of the coating itself and can repair damage through the reversible reorganization of these chemical bonds or molecular chain movement without external additives.

Keywords: Self-healing; Anti-corrosion; Intrinsic type; Extrinsic type

引用: 李熙宇, 周梦萌, 王淳, 苏悦, 李明雪. 自修复防腐涂层. 高分子通报, 2026, 39(7), 1148–1176.

河南大学高分子研究专辑; 2026-05-27 收稿, 2026-06-04 录用

基金项目: 河南省教育厅重大科技攻关项目(项目号 25A150019, 24B150006), 河南省科技攻关项目(项目号 242102 230122), 河南省自然科学基金(基金号 222300420413)

* 通信联系人: 苏悦, E-mail: suyue@henu.edu.cn; 李明雪, E-mail: limingxue@henu.edu.cn

doi: 10.14028/j.cnki.1003-3726.2026.26.171

Citation: Li, X. Y.; Zhou, M. M.; Wang, C.; Su, Y.; Li, M. X. Self-healing anti-corrosion coatings. *Polym. Bull.* (in Chinese), 2026, 39(7), 1148–1176.

由于现代工业体系的不断完善,以及社会经济的快速提升,各类金属及合金材料的应用场景正不断拓展,已逐步普及到各个行业领域^[1]。同时也应关注到,当这类材料长期处于自然环境或腐蚀性介质当中时,极易发生腐蚀现象,在实际应用中这一直是一个不容忽视的突出问题^[2]。金属腐蚀会引发一系列不良后果,比如导致材料自身性能下滑、结构出现失效情况、使用年限大幅缩短,同时还会使维护所需的成本有所增加,数额较大的经济损失及严重的安全隐患^[3-5]也随之产生,不仅如此,环境污染的可能性也被这一现象诱发^[6-9],进而加剧资源的不必要损耗。

在实际应用中,金属的腐蚀虽然可以由传统防腐涂层在一定程度上抑制,但其容易受到外界环境侵蚀与机械应力的影响而发生损伤^[10-13]。涂层原有的防护效果会被这类损伤削弱,同时有效防腐时间也会被显著压缩,最终导致涂层提前失效。此外,由于涂层破损而引发一系列维修方面的难题:通常不易及时发现其内部的微小损伤,从而导致金属基底的性能衰退进一步加快,使得不得不频繁开展相关维护和修复工作,由此造成大量的人力与材料成本的耗费^[14]。为实现降低因涂层破坏造成的经济损失,延长涂层的服役寿命,同时提高其防护性能与防腐耐久性的目的,迫切需要开发能够为金属基底提供全面防护且兼具自修复功能的新型涂层^[15-18]。基于此,自修复理念被研究人员引入防腐涂层体系,具备自修复能力的防腐涂层被成功制备出。利用自身特殊功能,这类涂层在受到外部作用时,能够在较少人工干预的情况下完成自我修复并进一步增强其防腐效果^[19-22]。目前,广泛关注的自修复防腐涂层的相关研究与实际应用,在防腐材料领域正逐步发展为一个极具潜力的重要方向。

1 涂层自修复机理

自修复涂层的设计是为了解决由外部作用引起的结构或功能退化,可以恢复一定程度的保护性能,从而实现长期的金属保护。根据自修复作用机制的不同,防腐涂层可被大致划分为“外援型”和“本征型”2大类。

在外援型自修复防腐涂层体系中,主要是通过负载有修复剂或缓蚀剂的微胶囊与纳米容器在有机涂层中的引入来实现涂层损伤的自主修复。当涂层发生破损时,外界环境变化能够被这类载体敏锐感知,并据此实现有效成分的按需释放。在一定条件下,精准聚集于裂纹部位的修复剂,可以迅速完成裂纹部位填补并形成一层致密的保护膜。腐蚀性介质在损伤区域的进一步扩散可被这层膜阻止,同时涂层也被赋予了一定的自修复能力。将被动防护与主动修复机制有机结合的智能涂层体系,使金属材料在复杂环境下的耐久性与可靠性获得了有效提升。

本征型自修复防腐涂层是指无需额外添加物质,涂层通过自身引入聚合物网络的动态可逆化学键进行多次断键重组来达到自修复效果。当涂层受损时,损伤区域的化学键发生断裂,之后聚合物中的动态化学键会相互接触重新成键,使损伤区域闭合修复。本征型自修复防腐涂层中引入的动态键,主要包括二硫键、Diels-Alder反应等可逆共价键,以及氢键、金属配位键、 π - π 堆积等可逆非共价键,理论上可为涂层提供多次修复的能力。此外,可以将形状记忆聚合物(SMP)看作一种特殊的本征型自修复材料,它的形状记忆功能本质上也属于本征自修复的一种,同样是依靠材料自身的动态变化来发挥自修复的作用。本征型自修复防腐涂层的优势在于可实现持续修复,且无需外部修复剂或缓蚀剂^[23]。

2 涂层修复性能评估

目前涂层自修复性能的评价手段种类繁多,但尚未形成统一规范的标准化检测方法。该部分梳理了聚合物涂层自修复行为的各类表征技术,将检测方法划分为直观观测法与定量分析法。而本章将重点介绍用于涂层自修复性能与修复效率的常用手段,并阐释自修复效率计算公式并界定相关参数含义^[24]。

2.1 定性分析

关于涂层自修复性能的定性评价方法如图1(a)所示。其中,在文献中经常见到的评价方法有扫描电子显微镜(SEM)、场发射扫描电子显

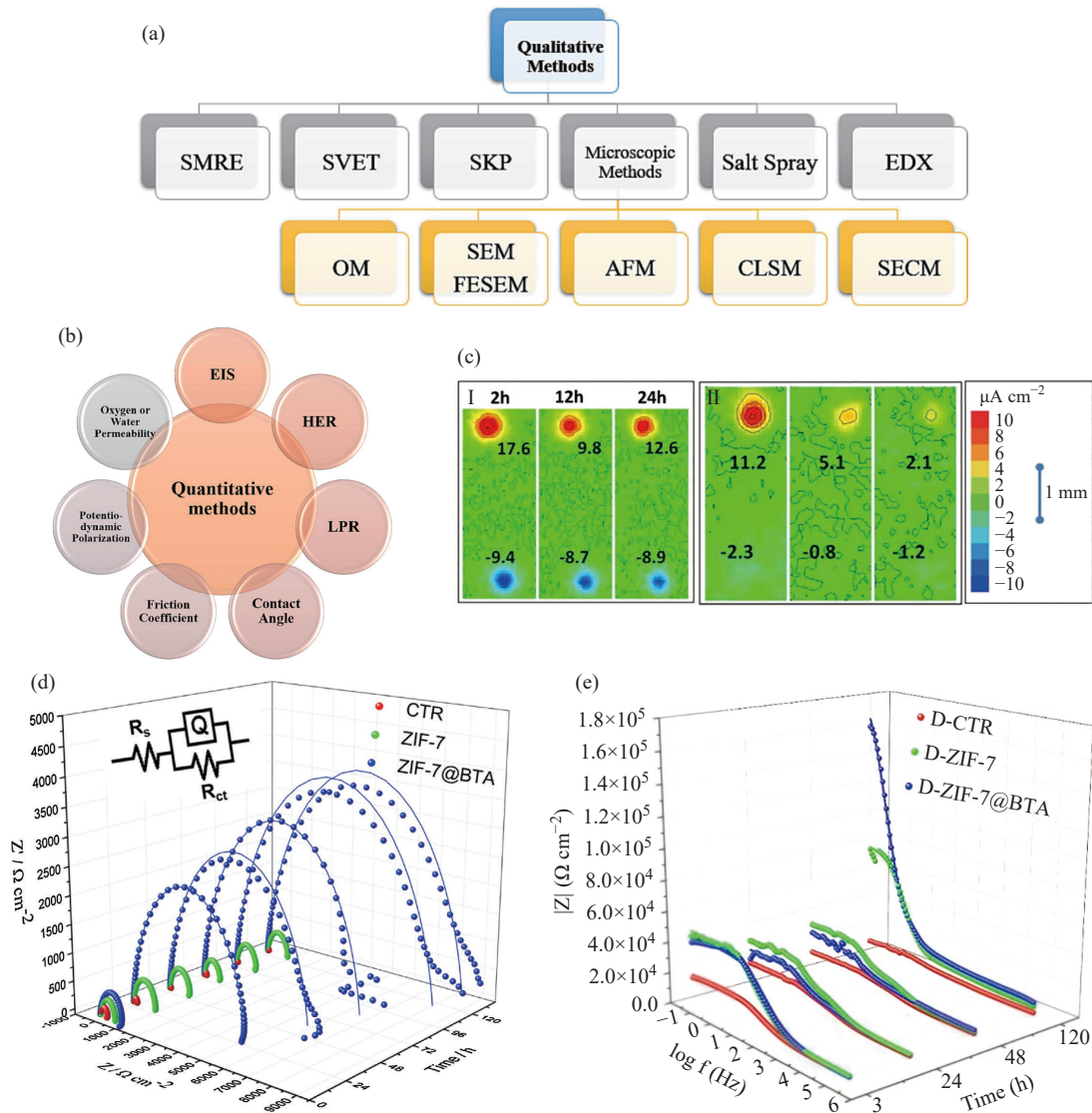


图 1 (a) 聚合物涂层自修复性能的定性评价方法; (b) 聚合物涂层自修复性能与修复效率的定量评价方法^[24] (2024 Elsevier 版权许可); (c) 空白涂层试样 (I) 以及搭载复合纳米容器(水滑石-苯并三氮唑+膨润土- Ce^{3+})涂层(II) 分别在 0.05 mol/L 氯化钠溶液中浸泡 2、12、24 h 后测得的扫描振动电极技术(SVET)图谱^[32] (2014 Elsevier 版权许可); (d) 浸泡于 0.1 mol/L 盐酸溶液、添加/未添加 ZIF 纳米颗粒的 Q235 碳钢试样的奈奎斯特(Nyquist)曲线; 散点为电化学阻抗值 Z 实测数据, 实线是对电化学阻抗谱(EIS)数据拟合后得到的阻抗模型计算值 Z' ; (e) 对照组环氧涂层、掺杂 ZIF 环氧涂层及 ZIF/苯并三氮唑复合涂层的阻抗模值曲线; 其中, $|Z|$ 为绝对阻抗值, f 为测试频率^[34] (2019 Elsevier 版权许可)

Figure 1 (a) Qualitative methods for the evaluation of self-healing ability in polymeric coatings; (b) Quantitative methods for the evaluation of self-healing performance and healing efficiency (HE) in polymeric coatings (Reprinted with permission from Ref. [24]; Copyright (2024) Elsevier); (c) SVET maps for the sample with blank coating (I) and for the coating loaded with combination of nanocontainers (LDH-BTA + bentonite- Ce^{3+}) (II) obtained after 2, 12 and 24 h of immersion in 0.05 mol/L NaCl; (Reprinted with permission from Ref. [32]; Copyright (2014) Elsevier); (d) Nyquist plots recorded on Q235 carbon steel immersed in 0.1 mol/L HCl with or without ZIF nanoparticles. Scatter points represent measured impedance values Z and solid lines represent modeled impedance values Z' received by fitting the EIS data; (e) Impedance modulus curves of the control epoxy coating, ZIF-doped epoxy coating, and ZIF/benzotriazole composite coating. $|Z|$ denotes the absolute impedance value and f represents the test frequency (Reprinted with permission from Ref. [34]; Copyright (2019) Elsevier)

显微镜(FE-SEM)、原子力显微镜(AFM)及扫描振动电极技术(SVET)。

SEM 与 FE-SEM 可获取分辨率达 1 nm 的全景形貌图像, 借助不同探测器能够得到试样表面

形貌、微观形态及组分相关信息,广泛适用于各类科研与工业检测场景^[25]。因此该表征手段被大量应用于涂层自修复性能分析、微胶囊与纤维内部修复剂释放规律探究,以及载药微纳胶囊、微纳纤维的微观形貌观测^[26]。此外,凝胶溶胀、纳米颗粒迁移行为,还有涂层本征修复带来的裂纹愈合过程,均可通过该方式开展研究。

AFM 凭借超高分辨率、可保留样品原始状态、样品前处理简便等优势,现已成为检测涂层基体的主流纳米表征技术。设备通过调控样品使参数维持设定定值,带动悬臂探针上下摆动,据此获取样品高度信息。图像明暗区域分别对应表面高低起伏,可重构表面形貌,并绘制挠度-位移加载曲线^[27]。该曲线能够反映材料自修复特性,直观体现其损伤恢复与自我修补能力。AFM 功能全面,是分析评价涂层自修复行为的重要手段。Yang 等^[28]借助 AFM 阐释多功能涂层表面修复机理。实测宽度 7.8 μm 的裂纹,经 12 h 修复后缩至 4.2 μm ,有效证实了自修复效果。多项研究利用该设备测得了自修复涂层压痕加载曲线。改变涂层单体占比、将涂层浸水后,曲线参数显著下降,说明涂层在水环境中明显软化,Z 轴位移随之减小,印证其具备水环境下的自修复性能^[29]。现有研究还可采集三维原子力形貌图,表征粗糙基底上涂层附着高度,涂层附着力提升可赋予材料自修复性能。

采用 SVET 可测算电解液中试样表面的阴阳极腐蚀电流,进而绘制电位梯度分布图,得到待测区域的二维与三维形貌图谱^[30]。借助压电振动器,单根电极可在试样基底表面垂直方向做往复振动。实验试样通常浸泡于 3.5 wt% 或 5.0 wt% 的 NaCl 溶液中。探针在极值位置间振动时,电极会输出正弦交流电位信号。扫描振动电极技术的成像表征功能,不仅能够观测破损区域的腐蚀活性,还可获取腐蚀动力学相关有效数据,具备重要研究参考价值。该技术已广泛应用于高分子涂层破损部位的自修复特性研究。

Serdechnova 团队^[31,32]针对新型自修复涂层展开研究,借助 SVET,直观呈现电化学电极表面涂层腐蚀过程对应的电流密度分布^[32]。试样划痕区域置于 0.05 mol/L NaCl 溶液中浸泡 24 h,结果表明掺杂纳米容器的涂层具备优异的自修复性能,相关形貌如图 1(c)中(I)、(II)所示。图 1(c)

中(I)为涂层表面受损 1 h 后的状态,红色区域代表腐蚀阳极区,蓝色为反应阴极区,绿色则对应无腐蚀区域。金属表面产生划痕后,裸露基体接触空气便会即刻发生腐蚀。试样静置 24 h 后的表面形貌如图 1(c)中(II)所示,表面已无腐蚀位点,说明该划痕损伤至少需要 24 h 方可完成修复。研究证实,破损微胶囊释放的修复剂可沿划痕处扩散迁移,与催化剂发生反应并固化成膜,从而有效阻隔腐蚀侵蚀。

2.2 定量分析

关于涂层自修复性能的定量评价方法主要有图 1(b)所示。其中,电化学阻抗谱(EIS)、线性极化电阻(LPR)和动电位极化测试。

EIS 现已广泛用于金属基体腐蚀及涂层自修复性能研究。该分析方法将动力学方程线性化,可推导拟合等效电路模型,进而精准获取各项电化学参数数值。但不可否认,该检测方式会损失部分信息,仅能提取特定组合的速率参数。该方法存在一定局限性:其一,测试体系需达到稳态,往往耗费较长检测时长;其二,尽管设备价格逐步下调,部分仪器造价依旧高昂^[33]。因此,该技术多用于探究缓蚀剂伴随纳米颗粒迁移、修复剂释放过程,以此评价涂层自修复性能,同时也适用于本征型自修复机制研究。式(1)可用于计算自修复效率。

$$\eta_{\text{sr}} = (1 - R_{\text{ct0}}/R_{\text{ct}}) \times 100\% \quad (1)$$

式中, η_{sr} 为自修复效率,%; R_{ct0} 与 R_{ct} 分别为原始涂层和修复后涂层的电荷转移电阻, $\Omega \cdot \text{cm}^2$ 。

聚合物试样的多数电化学参数均可,在独立阻抗测试中完成优化,设备长间隔信号采集模式也能进一步提升检测结果精度^[33]。Guo 团队将负载苯并三氮唑的沸石咪唑骨架纳米颗粒作为缓蚀剂,制备出自修复环氧涂层^[34]。研究采用电化学阻抗谱表征,对比 3 类涂层试样:纯环氧对照涂层、仅掺杂沸石咪唑骨架涂层、沸石咪唑骨架复合苯并三氮唑涂层(图 1d)。电化学阻抗数据拟合得到的奈奎斯特图谱显示,沸石咪唑骨架/苯并三氮唑复合试样的容抗弧半径显著更大。图 1(e)为阻抗模值曲线,也直观印证了该环氧涂层具备自修复性能。

LPR 测试是一种腐蚀速率检测方法,可表征涂层在水环境中的耐腐蚀性能。借助特定电位偏移 ΔE 对应的电流值,能够计算腐蚀速率,该电流

与自修复涂层基底的腐蚀程度直接相关^[35]。测试时向两电极间施加微小电位。多数新型线性极化电阻测试仪采用高频信号检测,可对两电极、三电极探头的欧姆压降进行补偿,让该类探头适用于高导电至纯水等低导电介质,无需借助流程更复杂的EIS测试^[36]。LPR检测操作简便,响应迅速,数分钟即可得到瞬时腐蚀速率。但若涂层与基体界面存在副氧化还原反应,需结合试样挂片等方式核验检测结果。极化电极间通电数分钟后检测电流差值,电位与电流的比值即为线性极化电阻 R_p ;自修复效率 η_{sr} 与腐蚀电流 I_{cor} 成反比关系。

$$R_p = (\Delta E / \Delta i) = B / I_{cor} \quad (2)$$

$$\eta_{sr} = (R_{p,corr0} - R_{p,corr}) / R_{p,corr} \times 100\% \quad (3)$$

式中, Δi 为极化电极间通电数分钟后检测到的电流差值, A ;若常数 B 已知,可依据法拉第定律通过腐蚀电流 I_{cor} 计算腐蚀速率。 $R_{p,corr0}$ 与 $R_{p,corr}$ 分别为未添加修复剂、添加修复剂条件下的线性极化电阻。

LPR测试过程中,会记录极化曲线各点位的平均电流 I ,该数值可表征对应电位下的稳态电流。线性极化电阻曲线可展示全部数据点的均值统计结果,同时呈现自主自修复体系下阳极极化与阴极极化2类曲线。曲线斜率对应腐蚀电阻 R_{cor} ,其数值与涂层划痕处OTS的释放行为相关。钢材表面吸附的OTS含量,会直接影响基体腐蚀速率与涂层修复效果。

动电位极化测试是一种电化学检测手段,通过扫描工作电极电位并同步测定对应电流密度开展分析,测试试样通常采用树脂封装,曝露有效面积为 1 cm^2 ,借此测算腐蚀速率。该测试可通过腐蚀损耗量量化腐蚀影响,反之亦可依据腐蚀程度评判损耗情况。失重法与动电位极化测试均存在一定局限性:失重法不适用于发生局部腐蚀的钝化材料,而动电位极化测试对此类腐蚀现象同样较为敏感。将金属电极持续浸泡于氯化钠溶液中,采用缓蚀效率表征腐蚀抑制效果,计算公式如下:

$$\eta_i = (I_{corr0} - I_{corr}) / I_{corr} \times 100\% \quad (4)$$

式中, η_i 为缓蚀效率,%; I_{corr0} 与 I_{corr} 分别为未添加和添加修复剂时的腐蚀电流密度, $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 。通过修复涂层表面缺陷,即可计算自修复涂层的修复效率。Ataei等^[37]制备出以三聚氰胺-脲醛树脂为囊壁、椰子油为芯材的微胶囊型自修复聚合物涂层。采用动电位极化法探究涂层防腐性能,试

样置于 $5 \text{ wt}\%$ NaCl溶液中浸泡7天后开展测试。由其线性电阻极化曲线可知,相较于纯环氧涂层,掺入微胶囊的涂层腐蚀电位正向偏移。依据测试所得腐蚀电位与腐蚀电流密度数据,添加 $10 \text{ wt}\%$ 微胶囊可赋予涂层优异修复效率;微胶囊掺量增至 15% 时,涂层耐腐蚀性能大幅下降。另有研究证实,在 $5 \text{ wt}\%$ NaCl溶液中对不同环境下含包覆型缓蚀剂的涂层开展动电位扫描,是评估材料自修复性能的有效手段。

3 外援型自修复防腐涂层

3.1 基于修复剂的自修复防腐涂层

基于修复剂的自修复防腐涂层,通常需要预先在基体中嵌入经过包覆处理的微胶囊,其内部封装着可参与聚合反应的修复剂。这样的结构设计,使涂层获得了良好的自修复性能与稳定性,同时也有助于延长其服役寿命。微胶囊技术,指的是将固体、液体或气体等特定材料封装成微型致密胶囊的一类工艺^[38]。在微胶囊体系中,修复剂作为芯材,一般选用流动性较好、能够在特定环境或条件下完成损伤修复的物质。而壁材则多采用化学性质稳定、密封性能良好,并与被修复基体具备较好相容性的高分子材料。选择这样的壁材,可以有效保障芯材在储存及材料加工过程中的稳定性,避免出现性能变化或提前失效等问题。此类涂层自修复功能的实现机制在于,当涂层出现裂纹时,预先埋植于基材内部的微胶囊在外力作用下发生破裂,从而使修复剂得以释放。目前,该类型涂层中常用的修复剂主要包括环氧型、异氰酸酯型以及干性油型等。

3.1.1 环氧型

环氧树脂因其低毒性、化学稳定性强以及固化速度较快等优良性能,十分适合用作微胶囊的芯材物质。该材料不仅可以赋予体系自修复功能,还能有效优化裂缝区域的界面形貌。将液态环氧树脂进行微胶囊化处理,能够妥善解决其与基体树脂之间的相容性难题。把此类微胶囊引入环氧树脂基体,为自修复涂层的制备提供了一条简便且新颖的技术路线。

郭逍遥等^[39]采用油水乳液原位聚合法,将环氧树脂包覆于聚脲甲脲(PUF)中,制备出聚脲甲脲(PUF)-环氧树脂微胶囊。然后,通过向硫醇材料中加入该微胶囊制备了基于硫醇-环氧树

脂反应的自修复涂层。涂层经紫外光固化成型后,当涂层产生微裂纹后微胶囊破裂,环氧树脂流出与基体硫醇发生反应,固化生成新的聚合物填补粘接裂纹,从而实现自修复。通过 PUF-E2 和 PUF-E3 的 SEM 图观察到环氧树脂与硫醇形成了新涂层,证明了该涂层的自修复能力。

Liu 等^[40]制备出全环氧体系的微胶囊,其制备方法是通过界面聚合方法,使液态环氧树脂被包覆于聚醚胺固化的环氧壳体中来实现的(如图 2a 和 2b 所示)。该涂层的自修复主要是通过微

胶囊的破裂来实现的,其破裂后内部液态环氧树脂得以与基体中的胺基发生反应,裂纹被修补;而微胶囊对腐蚀性介质进一步渗透的阻隔使得涂层发挥防腐作用。借助电化学阻抗谱(EIS)与盐雾试验(SST),研究人员进一步评价涂层性能,结果显示,环氧涂层的自修复与防腐效果在微胶囊添加量为 15 wt% 时最佳,比如在 480 h 盐雾条件下仍能有效抑制金属基底的腐蚀,并保持良好的力学性能与化学稳定性。

Alizadegan 团队^[41]制备了一种自修复水性

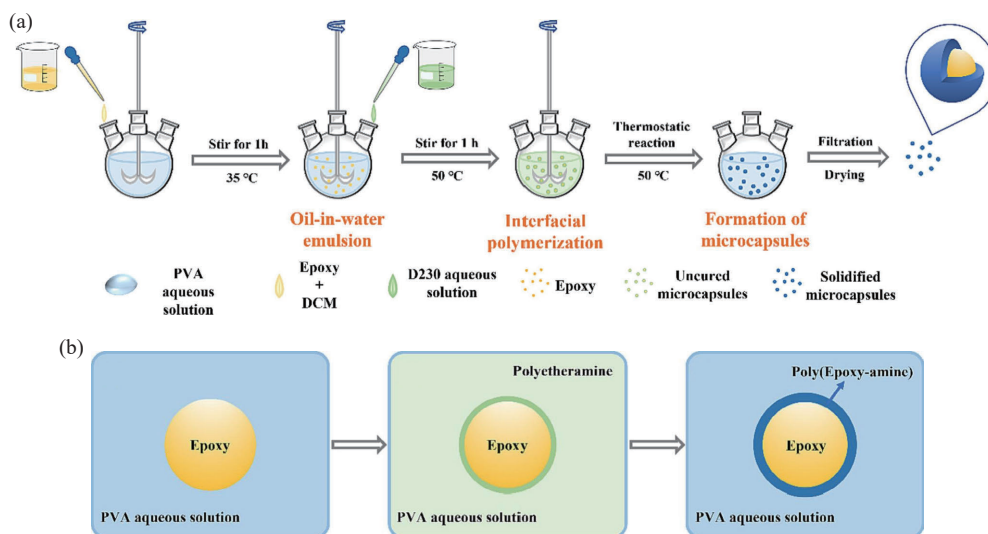


图 2 (a)环氧树脂微胶囊的合成图;(b)含环氧树脂微胶囊的合成机理图^[40] (2024 Elsevier 版权许可)

Figure 2 (a) Synthesis diagram of epoxy microcapsules; (b) Diagram of synthesis mechanism of epoxy-containing microcapsule (Reprinted with permission from Ref. [40]; Copyright (2024) Elsevier)

环氧涂料,通过复凝聚和原位聚合将环氧丙烯酸树脂和引发剂封装在微胶囊中,并添加硅烷处理的 CeO_2 纳米颗粒和 8HQS 缓蚀剂(图 3a)。经盐雾试验对涂层防腐性能进行评价后发现,引入微胶囊与 8HQS 缓蚀剂的体系,其出现腐蚀迹象的时间点明显延后,有效延缓了腐蚀进程。电化学测试结果也印证了这一优势:在 3.5 wt% NaCl 溶液中浸泡 8 周后,该体系仍保持最高的腐蚀电阻,自修复与防腐阻隔 2 方面的性能均处于良好水平。从作用机理来看,该涂料融合了微胶囊的自修复特性,以及 CeO_2 与 8HQS 的协同防腐作用,从而实现了金属基底的自动修复与持续防护(图 3b)。

3.1.2 异氰酸酯型

通常以微胶囊为载体,内部包覆多异氰酸酯单体或异氰酸酯预聚体作为修复组分的为异氰酸

酯类自修复体系。该体系能实现高效的自修复,源于这类修复剂反应活性较高,能迅速与空气中的氧气和水蒸气发生反应,形成一层修复膜,进而修补涂层破损部位。

Xiang 等^[42]利用界面聚合的方式,制备出以异氰酸酯预聚物为芯材、聚氨酯为壳层的微胶囊(图 4a 和图 4b 中 I),在对其微观形貌与结构进行优化后,将该微胶囊分散到环氧树脂基体中,得到具备自修复功能的防护涂层。当涂层受到外力产生裂纹或破损时,微胶囊内部的异氰酸酯预聚体就会得到释放,该组分可与空气中或基材内部的水分继续反应,生成脲基聚合物并对裂缝进行填补(图 4b 中 II)。借助光学显微镜(OM)观察可以发现,含预聚物微胶囊的涂层能够在 24 h 内对表面划痕实现明显修复。涂层耐腐蚀性能测试结果显示,添加 10% 微胶囊的试样在 3.5 wt% NaCl

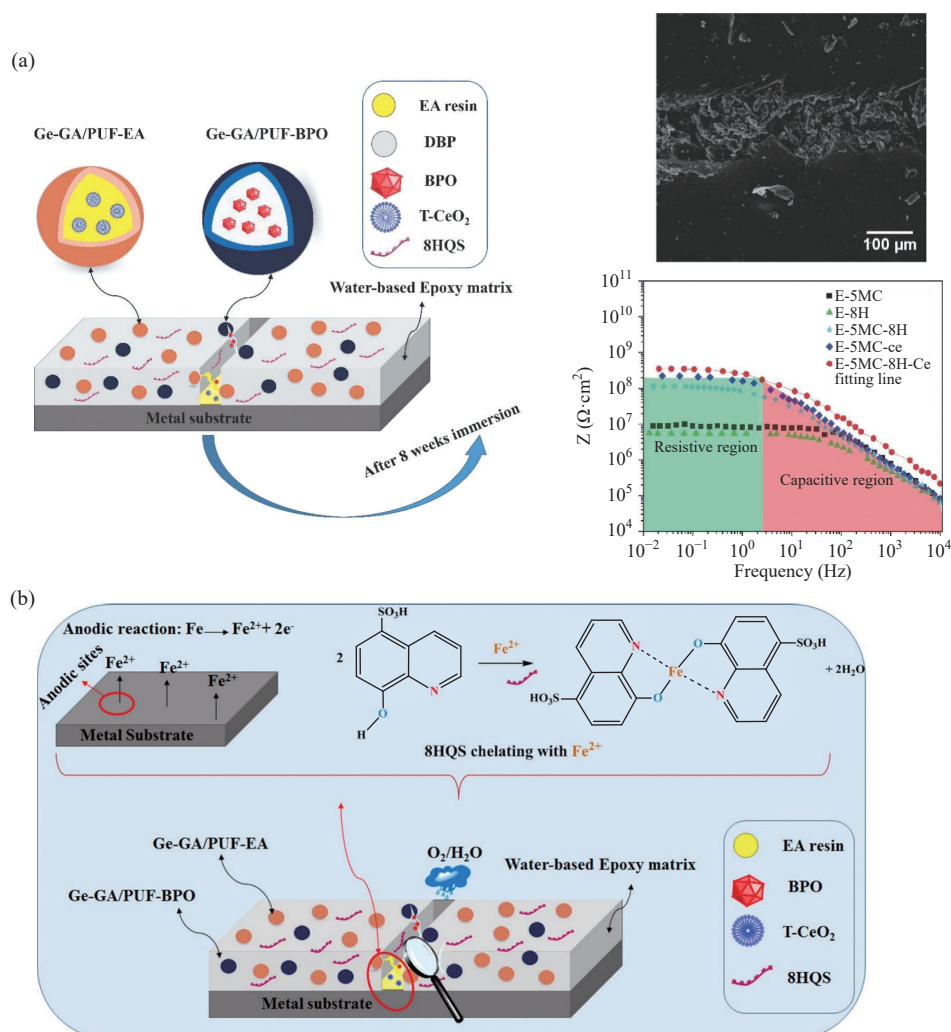


图3 (a)自修复环氧树脂涂层的结构、微观形貌与电化学性能表征^[41]; (b)含CeO₂与8-HQ的金属基底环氧树脂涂层防腐机制^[41] (2024 Elsevier版权许可)

Figure 3 (a) Structure, micromorphology and electrochemical performance characterization of the self-healing epoxy coating; (b) Anti-corrosion mechanisms of epoxy coating on metal substrate with CeO₂ and 8-HQ (Reprinted with permission from Ref. [41]; Copyright (2024) Elsevier)

溶液中浸泡 72 h 后, 划痕区域仍无明显腐蚀现象, 展现出优异的防腐性能。

3.1.3 干性油型

采用不饱和脂肪酸类植物油作为修复剂的微胶囊, 即构成干性油型修复体系。当涂层在外界机械作用下出现破损并与空气接触时, 植物油内的不饱和脂肪酸就会与空气中的氧气发生自氧化反应, 生成过氧化物并进一步引发聚合反应, 最终形成交联的聚合物网络结构。这种交联网络不仅填补了涂层的裂纹, 还恢复了涂层的物理和化学屏障功能。常见的干性油有亚麻籽油 (LO) 和桐油 (TO) 等。

Li 等^[43] 制备出平均直径为 145 μm 的 LO@P-EC

微胶囊, 其通过反溶剂工艺, 在磷酸化乙基纤维素 (P-EC) 载体中负载 LO 制得 (图 5a)。同时, 磷酸基团的顺利引入及 LO 的有效包覆被扫描电子显微镜 (SEM) 和傅里叶变换红外光谱 (FTIR) 证实。哈特曼测试结果显示, 微胶囊由于磷酸基团的引入而具备了良好的阻燃性能; 热力学分析则表明, 微胶囊的表观活化能的显著提升可以通过选用 P-EC 作为壳层来实现。此外, 在 3.5 wt% NaCl 溶液中浸泡 15 天后, 明显的腐蚀现象未在该样品表面观察到, 其优异的防腐效果被进一步证实。同时通过对涂层刮擦后的 SEM 图的观察, 证实其具有良好的自修复效果 (图 5b)。

Liu 等^[44] 采用原位聚合的方法, 制备出以 TO

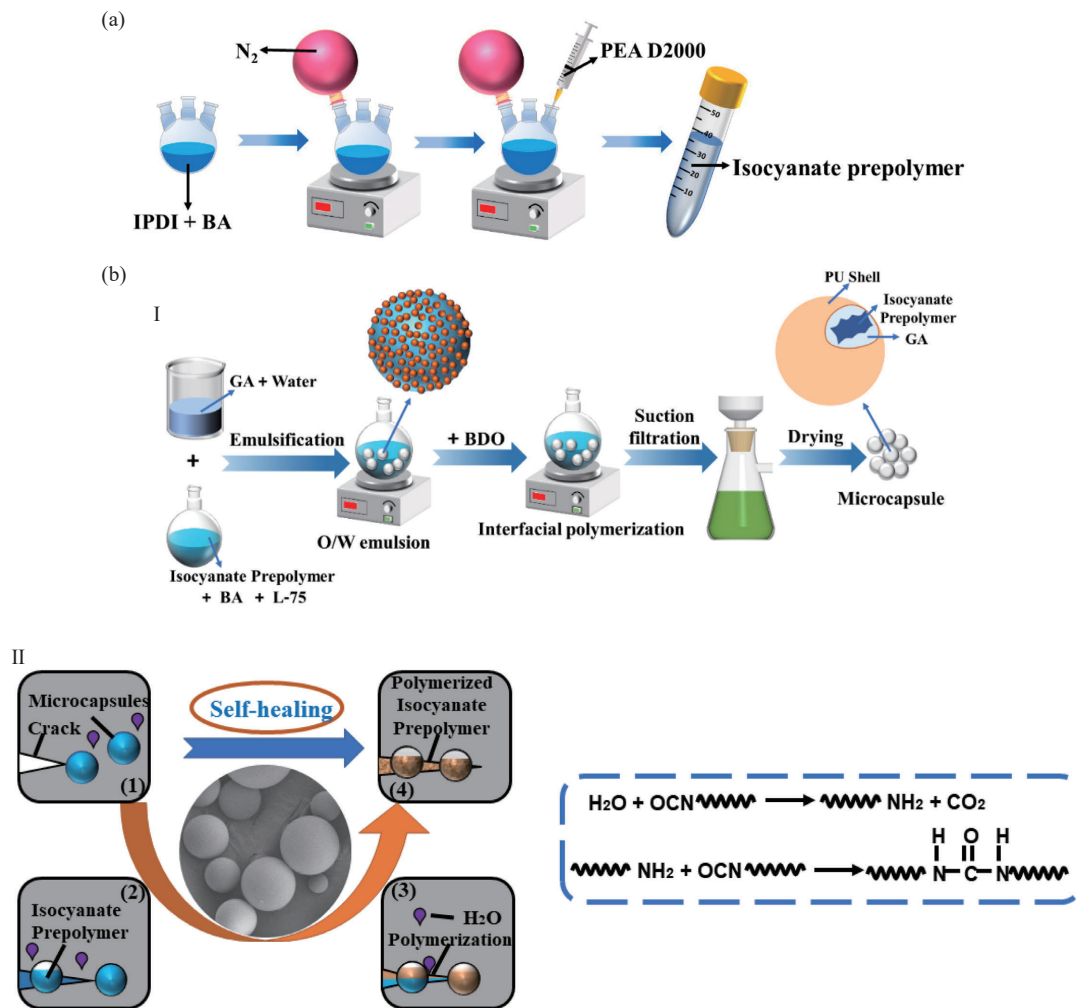


图 4 (a)异氰酸酯预聚物的合成图^[42]; (b) (I)微胶囊的制备路线图; (II)异氰酸酯预聚物微胶囊的自修复机理图^[42] (2022 MDPI版权许可)

Figure 4 (a) Schematic diagram of synthesis of isocyanate prepolymer; (b) (I) Preparation path diagram of microcapsules; (II) Mechanism diagram of the self-healing of isocyanate prepolymer microcapsules (Reprinted with permission from Ref. [42]; Copyright (2022) MDPI)

为芯材、海藻酸钙为壁材并内置导电聚苯胺和 Fe₃O₄ 磁性颗粒的微胶囊 (MS-TO@CA), 然后将其与聚氨酯预聚体混合, 制备出具有优异防腐性能的涂层 (图 6)。盐雾试验表明, 该涂层在磁场干预下能显著延长金属腐蚀滞后时间达 816 h, 且微胶囊在涂层中分散均匀。

3.2 基于缓蚀剂的自修复防腐涂层

缓蚀剂被以外援方式引入涂层体系, 为基于缓蚀剂的外援型自修复防腐涂层, 该涂层主要是借助其作用实现“主动防护”的效果。其防腐机制是缓蚀剂在涂层受到外界腐蚀性介质侵入时, 能够与金属基体发生化学反应, 使一层致密的保护膜在金属表面形成, 从而氧气与水分子对金属的侵蚀被有效阻挡, 腐蚀反应的发生与发展得以

延缓, 最终实现金属材料使用寿命的延长。然而, 相容性较差的问题通常存在于缓蚀剂与环氧树脂基体之间, 若直接掺杂, 涂层基体的连续性容易被破坏, 削弱其本应具备的物理阻隔性能。同时也存在缓蚀剂在腐蚀介质渗入涂层这一过程中可能提前释放的问题, 这不仅会使金属基底的长期防护效果被削弱, 还可能引发环境污染这一风险。

因此, 防止其与其他组分及腐蚀介质提前反应的有效策略是使缓蚀剂被封装于微纳米容器内部。比表面积大、孔容高的纳米容器完全能够实现缓蚀剂的高效负载。选择适配的纳米载体负载缓蚀剂后, 再将其添加至环氧树脂基体中, 可制备出综合性能更优的复合防腐涂层。该方式不仅缓蚀剂自身的稳定性得以提升, 也使涂层整体

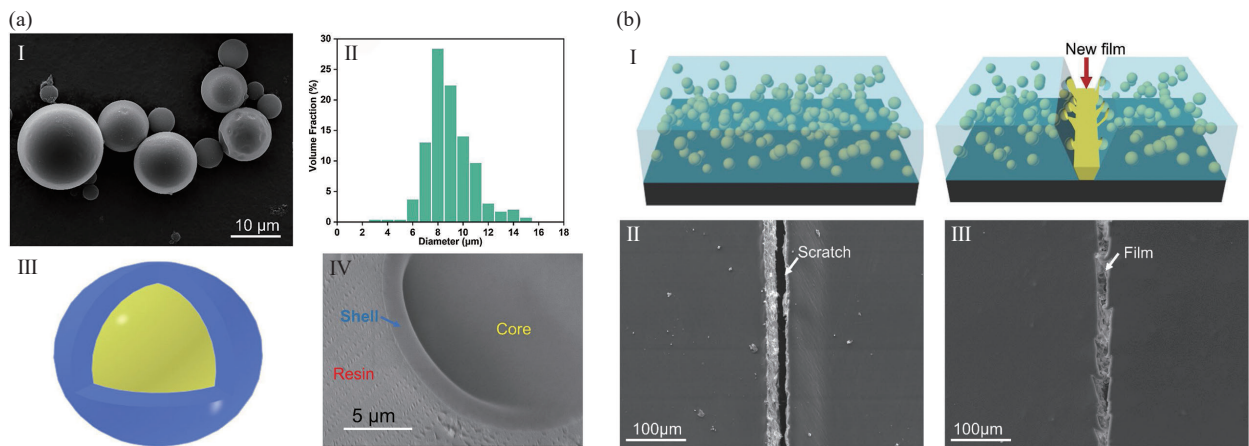


图 5 (a) (I)超滤微胶囊的SEM图;(II)微胶囊的粒径分布;(III)核壳结构示意图;(IV)微胶囊壳层厚度的SEM图。(b) (I)刮擦后自修复效果图;(II)纯环氧树脂涂层刮擦后的SEM图;(III)自修复涂层刮擦并修复后的SEM图^[43] (2021 Elsevier版权许可)

Figure 5 (a) (I) SEM image of UF microcapsules; (II) Size distribution of the microcapsules; (III) Schematic of core-shell structure; (IV) SEM image of the shell thickness of microcapsules. (b) (I) Schematic diagram of the self-healing effect after scratching; (II) SEM image of the scratched neat epoxy coating; (III) SEM image of the scratched self-healing coating after healing (Reprinted with permission from Ref. [43]; Copyright (2021) Elsevier)

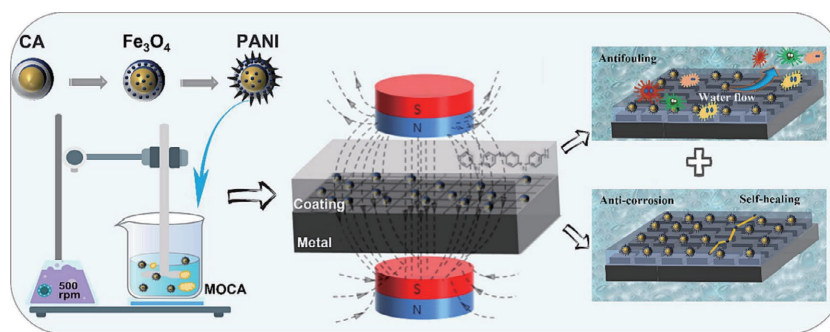


图 6 涂层制备与修复工艺示意图^[44] (2024 Elsevier版权许可)

Figure 6 Schematic diagram of the coating preparation and repair process (Reprinted with permission from Ref. [44]; Copyright (2024) Elsevier)

的防护效果进一步增强。

Yeganeh等^[45]通过溶胶-凝胶法来合成介孔二氧化硅(MS)纳米容器,对其进行了功能化处理并负载钼酸钠作为缓蚀剂(MSInh),后将其添加到环氧树脂中制备智能防腐涂层(图7a)。实验表明,MSInh在碱性环境中释放更多钼酸盐,表现出pH响应性。电化学测试显示,含MSInh的涂层在3.5 wt% NaCl溶液中浸泡56天后,电荷转移电阻和涂层电阻均高于未负载涂层,具有优异的防腐性能和自修复能力。

Guo等^[46]制备了BTA@MOF-5纳米容器,其先采用水热法合成了金属有机框架材料MOF-5,后将苯并三唑(BTA)通过一锅法负载于MOF-5中。随后,该纳米容器被掺入环氧树脂基体,具

备自修复功能的防腐涂层得以制成。当涂层表面出现损伤缺陷时,BTA分子经腐蚀性介质诱导会从MOF-5中释放出来,破损区域进而充溢着经扩散到达的这些分子,保护膜通过这些分子与铜基表面发生配位而形成,自修复过程被完成(图7b)。电化学测试结果表明,该体系对铜基材的腐蚀抑制效率可达到91.5%,铜基材的腐蚀进程被证实明显减缓;在高湿、高盐的极端环境下,该涂层依然具备长效防护能力,这一结论被SST进一步证明。此外,BTA分子也可在涂层表面存在划痕情况下,实现智能响应与持续释放,使腐蚀扩散被有效抑制,同时良好的被动阻隔与主动修复效果也可表现出。

Li等^[47]以模板法合成了负载8-羟基喹啉

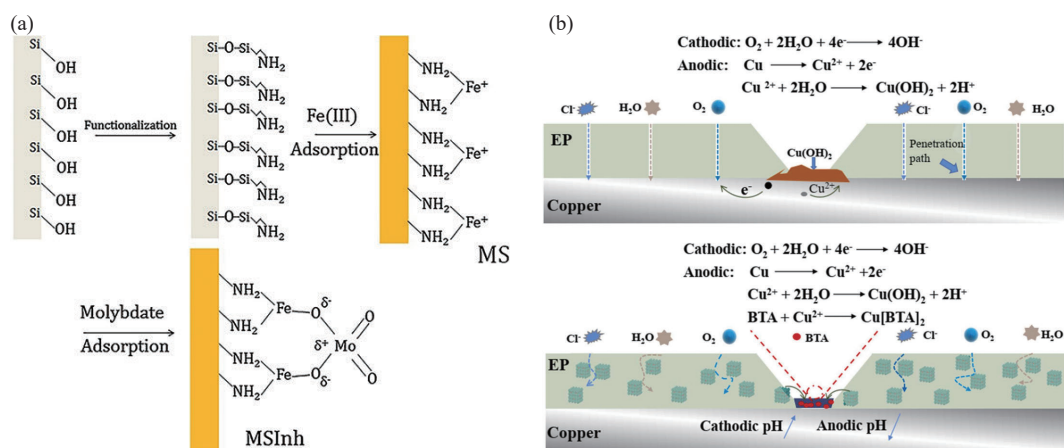


图7 (a)介孔二氧化硅(MS)纳米容器的功能化、Fe(III)吸附及钼酸钠缓蚀剂(MSInh)负载过程示意图^[45] (2019 Elsevier版权许可); (b)铜基环氧+BTA@MOF-5涂层的自修复机制作用图^[46] (2022 Elsevier版权许可)

Figure 7 (a) Schematic illustration of the functionalization of mesoporous silica (MS) nanocontainers, Fe(III) adsorption, and sodium molybdate corrosion inhibitor (MSInh) loading process (Reprinted with permission from Ref. [45]; Copyright (2019) Elsevier); (b) Schematic illustration of self-healing mechanisms of EP+BTA@MOF-5 coating on copper (Reprinted with permission from Ref. [46]; Copyright (2022) Elsevier)

(8HQ)的中空介孔二氧化钛纳米球(HMTNs),再利用壳聚糖(CS)对其进行表面改性,得到CS@HMTNs-8HQ纳米容器。接着,以氧化石墨烯(GO)为载体负载该纳米材料,并将其均匀引入水性环氧树脂体系中,制得相应防腐涂层(制备过程见文献[47])。该涂层在受损时,腐蚀性介质能够诱导8HQ分子的释放,其与铁离子发生络合反应生成保护膜,从而实现自修复过程,同时还可借助颜色变化对腐蚀部位进行腐蚀预警(自修复、自预警作用机理见文献[47])。CS@HMTNs-8HQ与GO二者产生的协同效应,使涂层拥有出色的阻隔能力、pH响应型缓释效果与自修复能力,与此同时,其力学性能及防腐能力均实现了明显提升。

Bao等^[48]通过一步法合成了具有缓释功能的ZnPA@ZIF-8纳米颗粒,以植酸锌(ZnPA)为单一金属源,将2-甲基咪唑(2-MI)作为配体,同时将ZnPA@ZIF-8纳米粒子引入水性聚丙烯酸酯(WPA)乳液中制备了复合涂层(制备流程图见文献[48])。当涂层暴露于盐溶液等腐蚀性环境时,ZnPA@ZIF-8纳米颗粒受刺激破裂,释放出ZnPA,在金属表面形成致密保护膜,阻止腐蚀介质侵入的同时增强了涂层与金属的附着力(图8)。电化学测试的数据进一步证实了涂层优异的防腐性能:阻抗模数比纯WPA涂层提升3个数量级,腐蚀抑制效率高达99.90%,并在盐雾测试中表现出显著的自修复能力。

3.3 自修复涂层的刺激响应机制

综上所述,大多数微胶囊对力学损伤都是有响应的。这类纳米容器的刺激响应类型和应用范围相对适中,相应地,自修复涂层也可以在各种环境刺激下控制其封装内容物的释放。目前,对微纳容器进行表面改性后,可使其有效响应酸碱度、氧化还原、腐蚀离子、光照、磁场等内外微环境变化,进而实现缓蚀剂的可控释放^[49]。

腐蚀过程会造成局部腐蚀区域溶液的酸碱度改变,因此pH值变化常作为典型刺激信号,触发微纳容器释放缓蚀剂。早期研究通过层层组装技术,将聚电解质(聚乙烯亚胺/聚苯乙烯磺酸盐,PEI/PSS)膜层与负载苯并三氮唑(BTA)缓蚀剂的二氧化硅纳米颗粒膜层包覆,制备出氧化锆/二氧化硅复合涂层^[50]。聚电解质层结构受pH刺激发生改变,致使PSS-BTA复合物解离,促使破损载体释放出BTA。Haddadi等基于同类作用机理,将巯基苯并咪唑(MBI)缓蚀剂负载于碳纳米棒中,制备出碱响应型自修复涂层^[51]。体系pH值为11时,缓蚀剂释放速率达到峰值,形成的缓蚀保护膜可有效阻隔金属进一步腐蚀。

腐蚀过程产生的电化学电位差,同样可作为触发载体响应的激励信号^[52]。聚苯胺具备2种形态间可逆氧化还原转变特性,是典型的氧化还原响应型导电聚合物。Vimalanandan等^[53]制备出壳层修饰金纳米颗粒、内核包覆缓蚀剂3-硝基水杨

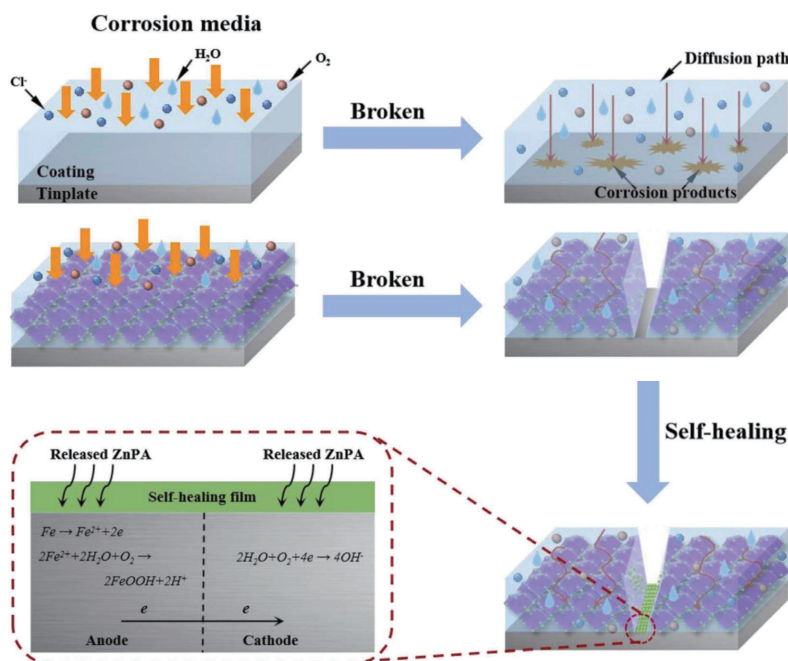


图8 WPA/ZnPA@ZIF-8复合涂层的耐蚀机理^[48] (2022 Elsevier版权许可)

Figure 8 Corrosion resistance mechanism of WPA/ZnPA@ZIF-8 composite coatings (Reprinted with permission from Ref. [48]; Copyright (2022) Elsevier)

酸的聚苯胺纳米胶。该复合胶囊在腐蚀环境中可发生循环氧化还原响应，壳层化学结构具备可逆变化特性。腐蚀引发的还原反应会提升聚苯胺壳层通透性，加快缓蚀剂释放；金属钝化产生的氧化反应则降低壳层通透性，抑制缓蚀剂释放。该胶囊响应可逆性优异：还原作用下壳体呈通透释放状态，施加钝化电位可闭合壳体，再次还原又能重新开启释放通道。

离子交换是一种化学过程，腐蚀性物质可被截留于层状结构的柱形空隙中，这类结构能够捕获侵入性腐蚀介质^[54]。Huang等^[55]将沸石咪唑酯骨架材料ZIF-8包覆在中空介孔SiO₂纳米颗粒表面，制备出新型硫离子响应型微纳容器。其中，ZIF-8充当阀门单元，可控释放负载的甲硝唑缓蚀剂。当硫离子浓度超过0.04 mmol/L时，S²⁻与Zn²⁺结合生成稳定硫化锌，致使ZIF-8纳米阀门溶解，进而实现S²⁻响应释放。层状双金属氢氧化物(LDH)由多层带电荷复合金属氢氧化物构成，层间嵌有阴离子与溶剂分子，可吸附有害Cl⁻并释放缓蚀离子^[56]。负载8-羟基喹啉(8-HQ)缓蚀剂的镁铝双金属氢氧化物涂层，兼具离子交换能力与络合自修复性能。作用机理如下：Cl⁻与8-HQ缓蚀剂发生离子交换，缓蚀剂封存于层状结构中；后续8-HQ释放并与Mg²⁺反应，生成Mg(HQ)₂螯

合膜层，抑制腐蚀进一步发展，同时修复涂层破损缺陷^[57]。

光响应型微纳容器主要通过掺杂光敏基团类光催化材料制备，这类材料可吸收光线并触发化学反应，典型物质包括TiO₂、WO₃与CdS^[58]。有研究表明，可见光与红外激光可激发银纳米颗粒修饰的聚电解质多层壳层(PEI/PSS)或二氧化钛容器内核。金属颗粒作为吸光中心产生局部热效应，破坏聚合物外壳并释放苯并三氮唑缓蚀剂^[59]。Vimalanandan等^[60]将8-HQ缓蚀剂包覆于聚电解质纳米结构表面，构筑二氧化钛光催化纳米体系，该体系可在紫外光作用下活化，实现材料自修复功能。利用紫外光刺激纳米容器释放8-HQ，可实现铝腐蚀表面的光学修复。光照作用通常会伴随热效应，因此部分研究者掺入可受热自修复的高分子材料。Ma等^[58]将负载苯并三氮唑缓蚀剂的氮化钛-苯并三氮唑@二氧化硅纳米容器掺入形状记忆环氧涂层，制备出双响应自修复涂层。近红外光照下，氮化钛颗粒产生热效应，既促使缓蚀剂释放至裂纹区域，又提升涂层表面温度，触发形状记忆效应，从而修复划痕损伤。

核壳结构中，可定制具备不同响应特性的聚合物壳层，适配多种环境刺激。Huang等^[61]制备负载苯并三氮唑缓蚀剂的聚苯胺纳米胶囊，并将

其掺入形状记忆聚合物环氧涂层, 构筑三重刺激响应型自修复体系。其一, 聚苯胺可实现缓蚀剂可控释放; 其二, 能够促进氧化铁钝化膜生成; 其三, 受热条件下形状记忆涂层可缩小划痕尺寸, 助力涂层裂纹闭合。也可选用热致结构形变物质制备响应型微纳容器。现有研究制备出二氧化硅/聚合物双壁复合纳米管, 外壁聚合物兼具 pH、温度、氧化还原多重响应特性。外壁羧基可随酸碱度变化调控 BTA 释放; 温敏活性物质聚 *N*-异丙基丙烯酰胺, 在 25 °C 低温下管壁膨胀、50 °C 高温下收缩, 借此实现温度控释缓蚀剂。此外, 涂层基体中的二硫键还可赋予体系氧化还原响应释药能力^[62]。

4 本征型自修复防腐涂层

4.1 基于可逆共价键的自修复防腐涂层

在涂层中引入可逆共价键, 动态共价键等结构, 使其在特定环境下发生可逆反应, 促使聚合物分子链重新结合。一般情况下, 键能较高的可逆动态共价键需要借助一定光、热、湿度、pH 等外部条件的刺激, 才能完成断裂与重组, 也就是键交换过程, 进而使涂层实现自修复。其中, Diels-Alder 反应与动态二硫键, 是构筑本征型自修复防腐涂层时应用最为广泛的 2 类可逆共价键。

4.1.1 Diels-Alder 反应

Diels-Alder 反应又称双烯加成反应, 属于一类典型的可逆加成反应, 同时也被归为周环反应的一种, 具体是指共轭双烯与亲双烯体之间发生的 [4+2] 环加成反应^[63], 呋喃与马来酰亚胺的反应就是这类反应的典型代表。Diels-Alder 反应的典型特征是具有热可逆性, 因此当涂层受到损伤时, 在热或光的作用下发生逆 Diels-Alder 反应, 使共轭双烯和亲双烯体从聚合物链上断裂下来, 形成具有活性的单体或低聚物。在涂层出现破损损伤的位置, 依靠这类活性物质发生的可逆断裂分解与重组交联过程, 便可完成涂层的自主修复。

Fang 等^[64]通过马来酰亚胺与蒽官能团之间热刺激和机械刺激触发的可逆 Diels-Alder 反应, 制备了一系列热稳定型自修复聚氨酯弹性体 (PUAn-DA-*x*) (图 9a)。拉伸测试结果显示, PUAn-0 经 DA 键交联形成 PUAn-DA-1/1 后, 其断裂应力提升幅度超过 261%; 同时, 借助氢键作用与分子链重排, PUAn-DA-1/1 中发生机械解离的蒽基与马来酰亚

胺基团可重新结合, 自修复效率最高可达 91.28%, 且本体试样无明显形变 (图 9b)。

Oehlschlaeger 等^[65]通过 Diels-Alder 反应, 构建了氰基二硫代酯与环戊二烯的快速自愈系统。该系统在 50~120 °C 范围内具有可逆性, 其可调控和自修复特性经温度相关流变实验与重复拉伸测试证实 (图 10a)。在 120 °C 下逆向 Diels-Alder 反应可在 5 min 内完成, 实现了基于该自修复材料的涂层更温和的愈合效果。

Postiglione 等^[66]基于热可逆 Diels-Alder 反应, 将三官能团与双官能团的呋喃化树脂的混合物, 和双马来酰亚胺进行反应制备出一种适用于涂层的自修复聚合物 (制备反应示意图可查阅该文献 [66])。研究人员利用 FT-IR 对反应进程进行实时监测, 并结合示差扫描量热法和动态力学分析, 证实了该反应具有良好的热可逆特性。在添加少量苯醇等适宜的增塑剂后, 聚合物的力学性能和自修复性能均得到显著提升。最终所得聚合物在 120 °C 下加热 5 min, 即可使 100 μm 的表面划痕完全闭合, 拉伸测试结果显示其原始力学强度的恢复率可达 48%。

Chuo 等^[67]制备出了 TFAT 基自修复防腐涂层, 制备方法是利用带有多个呋喃基团的苯胺三聚体衍生物 (TFAT) 与多官能团马来酰亚胺化合物间的 Diels-Alder 反应, 构建出热可逆的交联网络, 由此得到该涂层, 如图 10(b) 中 (I) 所示。TFAT 由于含有苯胺三聚体单元而表现出良好的电学活性, 而其拥有的出色附着力则得益于叔胺与缩水甘油醚基团。交联后的 TFAT 涂层由于这 2 种特性协同发挥作用, 使其能在冷轧钢表面表现出高效的防腐性能, 如图 10(b) 中 (II) 所示。同时该类可逆交联涂层具备高防腐自修复效率可被循环测试结果证实, 其防护效率从 79.8% 恢复至 99.2%, 对应的防护效率恢复率达 99.3%。

Zhou 等^[68]成功制备出紫外光固化型自修复防腐涂层, 其以多臂紫外光固化聚氨酯 (PU) 预聚物 (IPxH12) 与 DA 单体 (合成路线见文献 [68]) 为原料。该涂层自修复能力源于 DA 单体所参与的 Diels-Alder 可逆反应: 当涂层表面出现损伤后, 利用加热处理断裂可逆网络中的 DA 键, 内部交联网络在后续冷却过程中被重新结合与重构, 从而完整的自修复过程被完成。实验结果显示, 涂层的修复效果随 DA 单体添加量的增加而逐步优化,

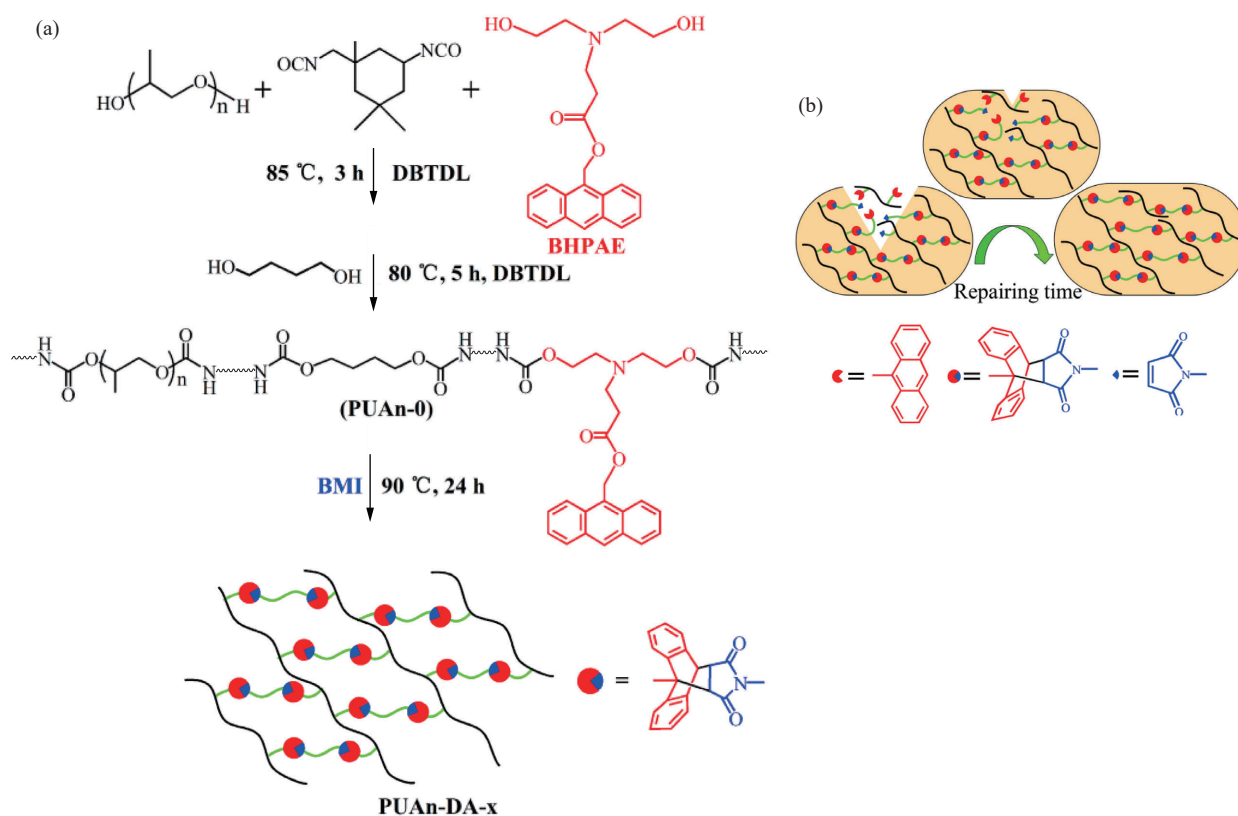


图9 (a)侧链含蒽基发色团的线性结构聚氨酯(PUAn-0)及双马来酰亚胺(BMI)交联PUAn-DA-x的合成路线;(b) PUAn-DA-x的自修复机理示意图^[64] (2018 Elsevier版权许可)

Figure 9 (a) Synthetic routes of linear polyurethane (PUAn-0) bearing anthracene-based chromophore in side chains and bismaleimide (BMI)-crosslinked PUAn-DA-x; (b) Schematic illustration of self-healing mechanism for PUAn-DA-x (Reprinted with permission from Ref. [64]; Copyright (2018) Elsevier)

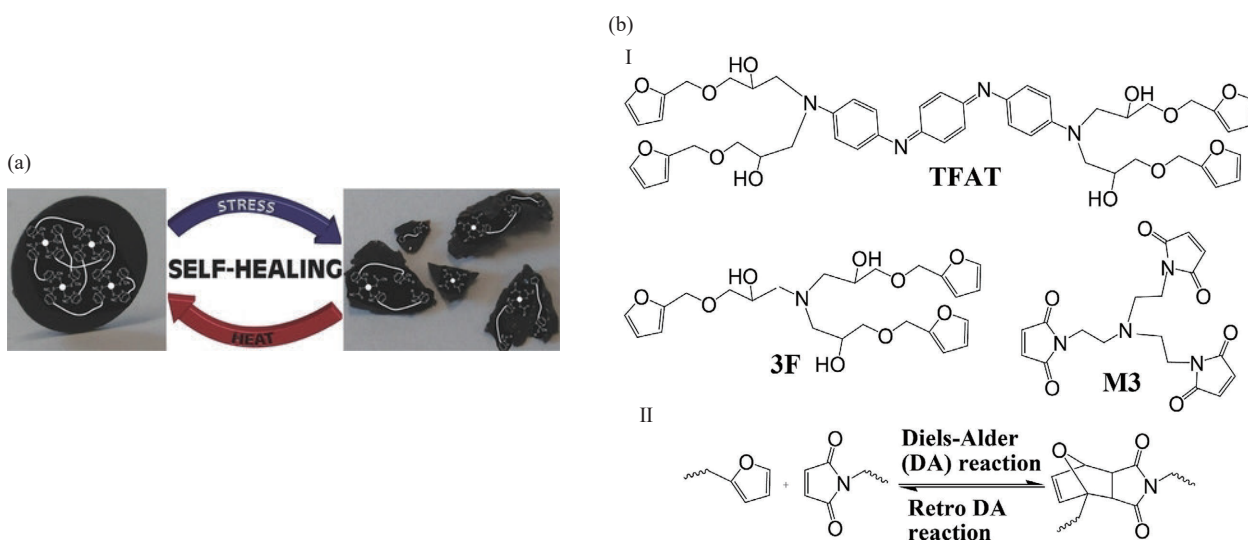


图10 (a)氰基二硫代酯与环戊二烯构筑的自修复材料机理图^[65] (2014 Wiley-VCH版权许可);(b) (I)制备自修复防腐涂层材料所用化合物的化学结构;(II)呋喃与马来酰亚胺基团之间的Diels-Alder加成反应^[67] (2017 Elsevier版权许可)

Figure 10 (a) Schematic diagram of self-healing material mechanism based on cyano dithioester and cyclopentadiene; (Reprinted with permission from Ref. [65]; Copyright (2014) Wiley-VCH); (b) (I) Chemical structures of the compounds used in building up the self-healing anticorrosion coating materials; (II) Diels-Alder reaction between furan and maleimide groups; (Reprinted with permission from Ref. [67]; Copyright (2017) Elsevier)

完全修复最快可在 60 s 内实现。

Cao 等^[69]成功制备了一种新型六方氮化硼环氧防腐涂层,其兼具自修复、可去除与可回收功能,制备方法是带有马来酰亚胺官能团的改性六方氮化硼(m-hBN-OH)与同时含有咪唑和环氧官能团的环氧树脂借助 Diels-Alder 反应进行交联,制得该涂层(制备流程及完整制备步骤见文献[69])。通过加热,该涂层内部动态交联网络的可逆反应被触发,从而实现自修复;此外,涂层的热导率被改性 hBN 有效提升,修复速率进一步加速;同时腐蚀性介质的渗透路径被 hBN 片层延长,赋予涂层出色的物理阻隔防腐效果(作用机理示意图见文献[69])。EIS 和 SST 结果显示,损伤的完全修复可被涂层在 120 °C 下 2 h 内完成,其抑制效率高达 97.2%,且可通过加热在不损伤基材的情况下轻松被移除。

4.1.2 动态二硫键

动态二硫键(-S-S-)本身具有独特的化学特性,依托这一结构,相关材料在相对温和的条件下就能发生动态交换反应进而完成高效修复。相比之下,传统的 Diels-Alder 反应常常需要借助高温或光照刺激才能顺利进行反应。以动态二硫键为核心的自修复材料,在大幅降低反应能耗的同时,也使其在实际工程应用中具备更高的落地可行性。

当材料受到机械损伤、热量、光照等外界刺激时,内部的二硫键会在外力作用力下发生断裂,生成反应活性极强的硫自由基(S·)或离子中间体。这类活性中间体并不会在材料体系中孤立存在,而是会在分子热运动与链段运动带动下,和周边相邻的活性中间体相互作用,形成类似拉链咬合的特殊结构。借助这种链交换反应,材料内部的分子链得以重新组合排布。具体来说,二硫键断裂后会生成 2 个带有未成对电子的自由基,或是带有电荷的离子中间体,这些中间体在材料内部微观环境中持续运动,主动匹配对应的反应对象。一旦匹配的中间体相互接触,分子间的化学作用力就会推动二者重新结合,形成全新的二硫键,进而使材料恢复原本的结构完整性与各项使用性能。

Zadeh 等^[70]设计了一种用作 AA2024-T3 铝合金基体的自修复防护涂层,该涂层是含有可逆四硫键基团的双网络杂化溶胶-凝胶聚合物。在热

刺激作用下能够通过形成 S-S 可逆共价键完成涂层的损伤部位修复。同时可通过调控各组分的配比,赋予这类聚合物疏水的表面特性以及较强的附着力。实验结果证实,在 0.5 mol/L NaCl 溶液中,该涂层的长效防腐防护作用仍能够稳定且有效发挥,然而实现优异的长效屏蔽防护效果需要求涂层表面划痕宽度小于涂层自身的厚度(自修复边界条件见文献[70])。

Lai 等^[71]成功合成了一类带有相锁二硫键结构的自修复材料,通过把动态二硫键嵌入聚合物硬段,同时将其主要锚定在黏弹性硬微相区域,使得这类材料在中温条件下,同时兼具优良的拉伸力学性能与高效的自修复能力。由于该自修复弹性体的最大拉伸应力可达 25 MPa,断裂应变超 1600%,再加上相锁二硫键本身具备的高动态特性,使得该材料在 70 °C 的条件下,仅需 60 s 即可完成表面划痕的全面修复,十分适合在较低温度条件下实现涂层的自主修复。

Zhao 等^[72]以聚四氢呋喃二醇、2,2'-二硫代二乙醇(DTBO)的混合物,搭配异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)作为原料进行反应,随后利用羟乙基甲基丙烯酸酯对端异氰酸酯基实施封端处理,最终制备出一系列二硫键含量不同的紫外光固化聚氨酯丙烯酸酯树脂(DSPUA)(DTBO 与 DSPUA 的合成路线见文献[72])。在紫外光照射下,这类含有二硫键的 DSPUA 聚合物,凭借动态二硫键交换反应可获得良好的自修复效果,还能够对紫外光固化涂层的裂纹开展多次循环修复^[72]。实验结果证实,将 DSPUA 弹性体的断裂断面置于紫外线下曝光 1 min,断裂的部位就能完全愈合,形成质地均匀的完整材料。当涂层基体内部的二硫键的质量分数从 4% 提升至 15% 时,自愈所需时间从 11.3 s 大幅缩减至 6 s。这一结果直接说明,涂层的自愈合效率会随着二硫键占比的升高得到明显优化。除此之外,采用紫外线处理的划痕,愈合速度也要远高于加热处理的方式。

Wu 等^[73]将含有动态二硫键的环氧寡聚物(EP-DTPA)与二聚体酸(DAA)为原料进行反应,制得了一系列可重复加工的环氧树脂涂层(EP-SS-DAA_x),该体系在热刺激下可发生动态二硫键的可逆交换反应,于 60 °C 条件下保温 1 h,并借助形状记忆效应可使裂缝快速闭合,自修复效率可高达 93.68%。测试结果说明,该涂层即使在

3.5 wt% NaCl 溶液中浸泡 7 天后, 依旧具有良好的防腐效果, 同时兼具较高的高机械强度与可重复加工性能。

4.2 基于可逆非共价键的自修复防腐涂层

在本征型自修复防腐涂层中, 动态非共价键的可逆断裂与重组是实现其修复功能的基础。这类超分子作用本身具有动态可逆特征, 可在特定环境下对外界刺激做出响应, 通过分子间的弱相互作用重新排布并完成修复。尽管非共价键的键能与作用力均弱于共价键, 但由其构建的三维网络动态性突出, 因此在低温自修复材料领域展现出独特的优势。氢键、金属配位键及 π - π 堆积等, 均属于较为常见的非共价相互作用类型。

4.2.1 氢键

当氢原子(H)与氟(F)、氧(O)、氮(N)等电负性较高的原子结合形成共价键时, 由于成键电子偏向电负性较大的原子, 氢原子因而表现出近似氢离子的状态; 该H原子会进一步受到邻近O、F、N原子上孤对电子的吸引, 由此在分子间或分子内形成一类特殊的相互作用, 其结构与共价键有相似之处, 这便是氢键。氢键的强度低于共价键, 因此在材料受外力产生损伤时, 较为薄弱的氢键会优先断裂。之后在材料的破损界面上, 新的氢键会自发重新形成, 依靠这一过程可实现材料的自修复。

相较于共价键, 氢键的键能相对更低, 这也让氢键能够在更低的能量供给下, 高效完成涂层破损部位的修复工作。因此, 将氢键引入涂层的成膜组分当中, 借助氢键的超分子自组装效应充当涂层的修复单元, 能够大幅放宽涂层实现自修复所需的外界条件。

Liu 等^[74]选用 1,6-己二异氰酸酯、异佛尔酮二异氰酸酯, 搭配聚碳酸酯二醇与环三磷腈作为反应原料, 成功合成出了 IPxHy 和 HPxHy 2 类紫外光固化自修复聚氨酯涂层(单体(HAPCP 与 H6))及紫外光固化自修复聚氨酯(合成路线示意图见文献[74])。2 类涂层均具有“硬核-柔性臂”结构, 刚性芳环为“硬核”, 长脂肪链为“柔性臂”。刚性芳环的存在, 使该涂层具备一定的机械性能, 同时又因长脂肪链而具备一定的柔韧性。该涂层依托氢键作用具备自修复性能, 当涂层受损时, 加热会使柔性臂间的氢键断裂, 柔性臂的运动性增强并向破损处迁移; 涂层冷却后, 氢键网络恢

复, 涂层的破损处即可实现良好修复(修复机制图见文献[74])。

Zhao 等^[75]制备了一种基于含 2-脲基-4[1H]-嘧啶酮(UPy)氢键单元的环氧弹性体室温自修复防护涂层。该体系的构建选取了 2-脲基-4[1H]-嘧啶酮(UPy)作为四氢键功能单元, 借助端胺基低聚丙二醇作为连接臂, 将其接枝到环氧树脂基体的主链之上(制备图见文献[75])。在所制备的系列材料中, UEP-3 弹性体展现出最佳的综合性能。这款环氧基体在没有任何外界辅助干预的情况下, 仅需 5 min 左右就能完成自主修复, 即使浸泡在水溶液环境下修复效果依旧可以保持稳定(自修复过程示意图见文献[75])。EIS 测试结果证实, 该自修复涂层在钢基底上展现出极佳的腐蚀防护性能, 将其置于 NaCl 溶液中浸泡 60 天后, 其 $|Z|_{0.01\text{Hz}}$ 值仍高达 $4.8 \times 10^{10} \Omega \cdot \text{cm}^2$ 。盐雾实验表明, 盐雾环境曝露 20 天后, UEP-3 涂层仍表现出优异的腐蚀防护效果, 盐雾试验后涂层附着力损失仅为 4.5%。

He 等^[76]采用化学接枝的方式, 把氨基苯并噻唑(ABT)引入聚醚胺(D230)的链端位置, 成功制备出具有活性多重氢键的改性固化剂(GD230)(图 11a)。随后将环氧树脂与 D230、GD230 按照比例混合均匀, 再通过固化交联反应, 制得依托氢键作用、具备可逆动态网络结构的自修复防腐涂层。该涂层借助分子间氢键的可逆断裂与重新组合实现自修复, 当涂层表面出现破损时, 氢键会在损伤界面处自发重新形成, 快速修复裂纹缺陷并阻止腐蚀性介质的渗透通道(图 11b)。除此之外, 内部的氢键网络还能强化涂层的物理阻隔性能, 大幅延缓腐蚀介质向基底侵入的速度。实验数据显示, 经过配比优化的 EP-2 涂层, 在产生划痕损伤后, 其阻抗值相较于空白涂层高出将近 2 个数量级, 在浸泡 120 天后仍保持出色的防腐效果, 同时涂层的力学性能也得到了明显的改善。

Tao 等^[77]选用双交联超分子有机硅聚合物(BPDI)与二氧化硅(SiO_2)纳米颗粒进行复合改性, 其中 BPDI 聚合物同时搭载多重氢键与可逆氮配位硼氧六环结构, 最终制得一类可室温自修复、高稳健性的超疏水涂层(合成路线与化学结构见文献[77])。该超分子树脂凭借氢键相互作用, 以及内部 BPDI 高分子链的高移动活性, 具备了极佳的自修复效果(自修复机理示意图见文献[77])。制

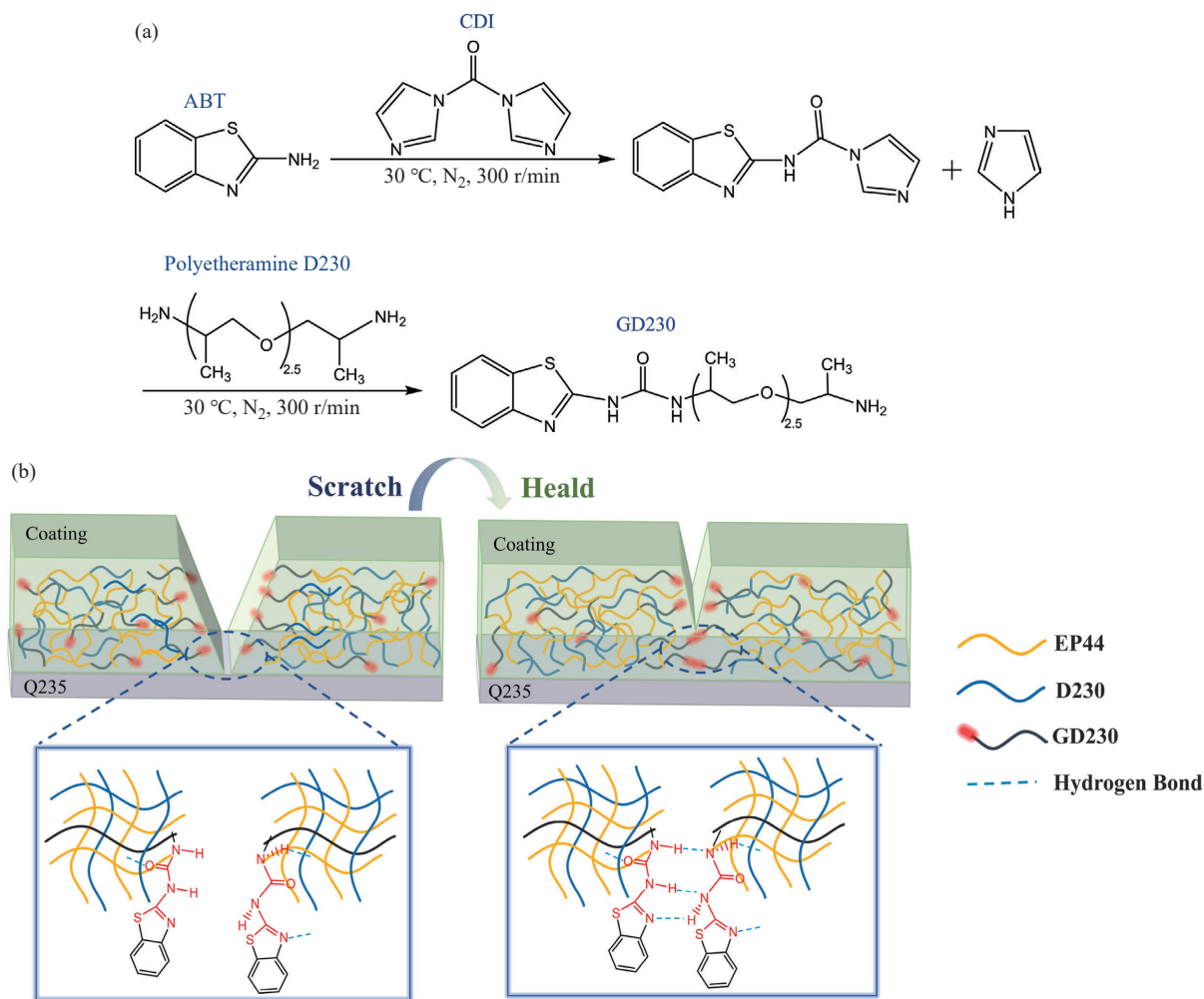


图 11 (a) GD230的制备流程示意图;(b)改性涂层体系的自修复机理示意图^[76] (2024 ABMM版权许可)

Figure 11 (a) The scheme for the fabrication of GD230; (b) Self-healing mechanism schematic model of the modified coating system (Reprinted with permission from Ref. [76]; Copyright (2024) ABMM)

得的目标涂层还可借助表面重构作用,在室温环境下实现自发、多次的自主修复。

Chen等^[78]通过将甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸丁酯、丙烯酸以及双丙酮丙烯酰胺共聚至同一分子主链上,构建了一种水性聚丙烯酸酯体系(SiPO-M₆B₄-3),并基于该体系制备得到了多功能涂层(制备示意图可见文献[78])。该材料拥有高效的自修复能力,在60 min内修复率即可达到94.1%。其出色的自修复效果依托于短程氢键与动态共价键之间的协同作用实现,氢键可快速实现初始界面黏附,而席夫碱键(C=N)在70~100 °C左右发生可逆交换,随后在≥120 °C时Si-O-Si键参与反应,实现网络的逐级重构与完全力学恢复,因而可作为具有机械性能自修复防腐涂层(氢键与动态共价键作用机制示意图见文献[78])。

4.2.2 金属配位键

金属配位键属于一类超分子相互作用,由金属阳离子与邻近的电负性离子或高分子配体相互结合形成。在配位键的形成过程中,金属离子一般充当电子受体,电负性离子或者高分子配体则作为电子供体,二者相互配对成键。当涂层发生损伤时,金属离子与配体之间的配位键会率先断裂,释放出游离的金属离子与配体单元,这些游离组分能够在涂层受损区域重新配位结合形成新的配位键。金属配位键的键能具有很强的可调空间,宽泛的键能区间让这类键既能在低键能状态下保持动态可逆特性,又能在高键能状态下,为材料提供对应的机械强度支撑。

Crespy等^[79]先将8-羟基喹啉(8HQ)与甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸丁酯进行共聚反应,后续再与

铈离子发生配位结合,制得兼具自修复与防腐双重功能的复合物(制备流程见文献[79])。处于腐蚀性环境中时,涂层可通过酯键水解缓慢释放出8HQ,同时铈离子会在阴极区域生成不溶性的氧化物或氢氧化物,以此实现主动防腐防护;而涂层遭遇机械损伤后,依靠金属-配体配位键的动态可逆特性,经过热处理后,自修复效率最高可达98%(自修复和腐蚀抑制机理示意图见文献[79])。电化学测试结果显示,该涂层的腐蚀速率相较于普通涂层低31倍(该涂层腐蚀速率约为普通涂层的1/31),兼具优异的屏障性能与机械强度。

Xia等^[80]制备了一种末端接枝多巴胺(DOPA)的新型超支化聚氨酯基防腐涂层,该涂层采用端胺基超支化聚酯作为内核,聚氨酯预聚体作为分子支链,同时选用多巴胺(DOPA)搭配少量亲水基团作为分子链的端基。涂层中内置的多巴胺可捕获腐蚀基底释放的铁离子并形成多巴-三价铁配位键,使得钢材基底附近涂层的交联密度会随之提升,该区域涂层将转变为钝化层,阻隔性能得到增强(自钝化的示意图见文献[80])。同时可以消除三价铁离子对腐蚀反应的催化作用,并提高涂层与钢材表面的结合力,以此防止阴极反应产生的氢氧根离子(OH⁻)造成涂层失去原有的钝化保护能力。当钝化涂层出现裂纹时,具有移动性的亲水基团会促进悬垂链的扩散与碰撞,使裂纹界面间形成氢键,实现裂纹闭合。随后,在海水的触发下,配位键发生交换反应,裂纹界面处形成多巴-三价铁配位键,涂层网络通过相对缓慢的重排过程,进一步完成裂纹修复(自修复过程示意图见文献[80])。作为钢材模型的马口铁,其腐蚀程度被降至迄今最低水平(腐蚀电流= $1 \times 10^{-9} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$,腐蚀速率= $1 \times 10^{-5} \text{ mm} \cdot \text{a}^{-1}$)。

4.2.3 π - π 堆积作用

芳香环结构之间的 π - π 堆积作用是一种较弱的相互作用,其键能仅次于氢键,在非共价作用体系中同样具有重要意义。这种相互作用起源于芳香体系中 π 电子云的重叠,具有方向性和动态可逆性,广泛应用于分子自组装、功能材料设计以及自修复聚合物的制备。

Chen^[81]等采用光引发自由基聚合的方式,将丙烯酸丁酯(BA)和乙烯基咪唑(VIM)共聚制得了相应的弹性体材料。该材料并非依赖共价交联,而是凭借咪唑基团之间的 π - π 堆积作用来实现自

修复。在60℃的条件下持续修复24h后,样品的强度与断裂伸长率可分别恢复至原始值的97.2%和95.4%;力学性能测试表明,该材料具备良好的延展性能及耐用性能。此外, π - π 堆积本身所具备的动态特性,也为材料赋予了可回收利用的优势,通过溶解-再加工的处理方法即可实现其重新成型。

Wu等^[82]基于动态共价化学提出一种新型复合改性策略,该制备工艺主要包含化学发泡与热压成型2个阶段,制备出了聚氨酯(PU)/六方氮化硼(h-BN)复合材料,如图14(a)所示。该方法强化了聚氨酯基体硬段与六方氮化硼之间的本征 π - π 堆积相互作用而使复合材料具备了自修复潜能。在80℃条件下修复10min后,该材料拉伸强度可恢复至6.45MPa,自修复效率达94.8%,插图形貌也证实表面划痕已完全消失。此外, π - π 堆积的动态特性可促进材料结构重排而消除材料内部缺陷与内应力,使力学性能提升。

4.3 基于形状记忆效应的自修复防腐涂层

形状记忆特性(在外界刺激下,材料可从变形状态恢复初始形态)有助于推动自修复过程的实现^[83],当形状记忆材料发生损伤后,损伤区域会留存一定的构象熵^[84];这部分储存的构象熵在受到外部刺激时得以释放,受损区域被促使在空间上相互靠近,自修复的目的进而被完成。同时,通过阻止腐蚀介质渗透至受损区域,形状记忆聚合物涂层的保护屏障性能被维持,使涂层的使用寿命被延长。

结合现有研究文献,形状记忆聚合物的防腐作用机制可大致划分为单效、双作用与多效3类。单效修复仅依托涂层自身的形状记忆效应实现防护;双效及多效修复则协同发挥聚合物基体形状回复能力、缓蚀剂防腐作用、密封介质填充效果与涂层表面疏水特性,以此大幅提升涂层自修复效率与防腐防护能力^[85]。

4.3.1 单效修复机制

单效修复机制依赖于其分子网络结构在聚合物玻璃化转变温度以上发生的变化。当体系温度高于玻璃化转变温度(T_g)时,形状记忆聚合物的分子网络结构随之改变,这也是其实现修复的核心所在。在聚合物的分子结构中,存在过渡相(软段)和固定相(硬段)这2个关键相。聚合物中硬段与软段所形成的微相分离结构,正是其具备

形状记忆能力的关键所在。其中具有较高热转变温度的硬段部分,主要负责对临时形状进行固定;而呈现较低热转变温度的软段,主要负责帮助材料从临时形状恢复到原始形状(图12)^[86]。

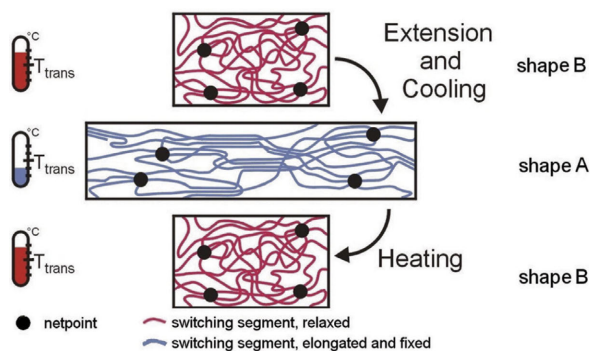


图12 形状记忆聚合物中热致形状记忆效应的分子机制^[86] (2007 Elsevier版权许可)

Figure 12 Molecular mechanism of the thermally induced shapememory effect in SMPs (Reprinted with permission from Ref. [86]; Copyright (2007) Elsevier)

软链段的分子链在转变温度以上自由移动,因此,施加外力会导致分子链伸长。在保持外力的情况下,将聚合物冷却到低于转变温度的温度可以有效地保持拉伸链内的内应力。随后,当材料被重新加热到超过转变温度的温度时,内应力被释放,导致拉伸的分子链重塑,并恢复初始状态。

González-García等^[87]研究了形状记忆聚氨酯涂层对AA2024-T3铝合金的防护阻隔效果。该涂层以聚己内酯为软段,搭配8 wt%的聚氨酯硬段复合制备。电化学测试结果表明,经热处理修复后的涂层电化学活性显著低于破损试样,验证了材料优异的形状回复性能,相关扫描振动电极技术三维形貌图如图13(a)和13(b)所示。低温条件下软段分子运动能力较弱,无法实现理想的自修复效果,对应形貌如图13(c)和13(d)所示。当修复温度超过软段转变温度时,涂层可充分激活形状记忆效应。此时聚合物兼顾力学结构稳定性与分子运动活性,可有效闭合表面裂纹,阻挡腐蚀介质侵蚀基底,大幅降低金属基体的腐蚀暴露面积^[87]。

4.3.2 双作用修复机制

这种涂层结合了腐蚀抑制、疏水性增强和裂缝密封等特性,以提高形状记忆聚合物的防护性能。其中,双作用形状记忆辅助自修复涂层的防

护机制示意图见文献[85]。

研究人员以形状记忆协同自修复为设计思路,借助溶液聚合法制备出形状记忆聚氨酯基体(SMPUX),并引入结合力较强的可逆四重氢键结构(UPy)^[88],再将具备光热转换性能的纳米碳球(CS)物理共混并均匀分散于聚氨酯体系中,最终获得光热响应型自修复聚氨酯复合材料(合成路线图见文献[88])。将该复合材料旋涂于镁合金表面,制得的涂层展现出优异的力学性能、高效的自修复能力、良好的光热转换性能和显著的防腐效果,有效延长了镁合金的服役周期并降低了维护成本。

Mather等^[89]通过将形状记忆环氧树脂聚合物注入钢基底上的静电纺丝热塑性聚己内酯(PCL)纤维支架,制备了形状记忆辅助自愈(SMASH)涂层。对涂层造成的机械损伤能够利用加热方式实现自主修复,升温过程会同步启动2种作用:(1)基体产生形状恢复效应,促使裂纹断面在空间位置上彼此接近;(2)PCL纤维熔融流动,实现裂纹的重新黏合(修复机理图见文献[89])。在受控修复实验中,受损涂层不仅实现了结构修复,其耐腐蚀性也几乎完全恢复,实现了功能修复。把体系温度升高至80℃,这一温度同时高于环氧树脂的玻璃化转变温度和聚己内酯的熔点,升温后会同步触发2种效应:环氧树脂借助形状记忆效应使表层划痕闭合,同时聚己内酯纤维在加热条件下熔融,流入并填补涂层缺陷,二者协同完成涂层的自主修复。

在涂层中加入成膜剂或缓蚀剂^[90,91]能够提高其防护性能,因为这些成分能够阻止或抑制涂层表面划痕区域内的腐蚀反应。Fan等^[92]探究了负载奥立丁微胶囊的形状记忆聚氨酯复合涂层的自修复性能。该涂层以聚乙二醇为软段、异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)与2,2-羟甲基丁酸为硬段,制备得到形状记忆聚氨酯(SMPU)基体,均匀涂覆于7B04-T74铝合金基材表面。该涂层对损伤区域的修复过程分为2个过程:第一阶段为无热处理修复,涂层划痕处释放的奥立丁可在铝合金表面构筑一层致密的转化膜^[93],该膜层既能够提升金属基体的耐蚀性能,还可有效强化涂层与基体间的界面附着力;第二阶段为热驱动修复,当划痕区域被加热至75℃时,聚氨酯的形状记忆效应被激活,释放内部储存的应变能并产生收缩应力,

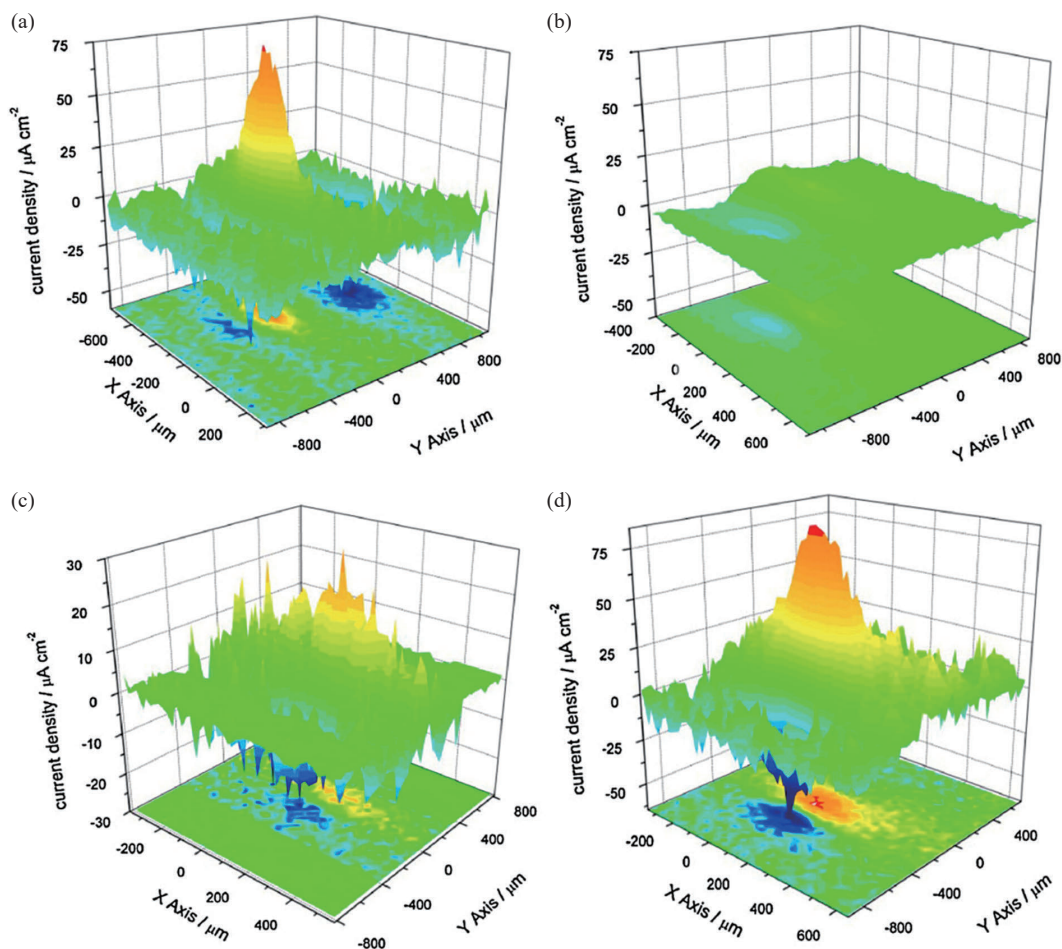


图 13 扫描振动电极技术的三维形貌图, 表征AA2024-T3铝合金表面破损形状记忆聚氨酯薄膜的电流密度变化规律: (a)置于0.05 mol/L氯化钠溶液浸泡2天, (b)试样经80 °C加热1天后, 再浸泡6天(扫描点阵规格51×51, 缺陷尺寸宽度约75 μm, 长度约1 mm); (c)置于0.05 mol/L 氯化钠溶液浸泡2天; (d)试样经40 °C加热1天后, 再浸泡6天(扫描点阵规格51×51, 缺陷尺寸宽度约80 μm, 长度约0.85 mm) [85] (2024 Elsevier版权许可)

Figure 13 3D-maps of SVET depicting the current density evolution of a damaged SMPU-film on AA2024-T3 aluminum alloy after: (a) 2-Day immersion in 0.05 mol/L NaCl, (b) heating the sample at 80 °C for 1 day, followed by 6-day immersion (Scan maps consist of 51×51 points. Defect size: width of approximately 75 μm, length of approximately 1 mm); (c) 2-Day immersion in 0.05 mol/L NaCl; (d) heating the sample at 40 °C for 1 day, followed by a 6-day immersion (Scan maps consisting of 51×51 points. Defect size: width of approximately 80 μm, length of approximately 0.85 mm) (Reprinted with permission from Ref. [85]; Copyright (2024) Elsevier)

进而实现裂纹缝隙的闭合。研究通过电化学阻抗谱(EIS)与扫描开尔文探针(SKPF)表征涂层修复后的屏障性能, 结果证实, 奥立丁转化涂层对提升复合涂层的防腐性能起到至关重要的作用。随着修复时间延长, 涂层电势差异峰完全消失, 表明划痕损伤区域实现了彻底修复。

1,10-菲咯啉(Phen)及其衍生物则是另一种被引入到形状记忆辅助自修复涂层中的添加剂, 用作腐蚀感应和防腐剂^[94-96]。为了增强涂层的修复能力, Cheng等^[95]在复合涂层中同时融入了内在和外在的修复机制。这是通过将基于石墨烯的纳

米片(负载有1,10-菲咯啉-5-胺的聚多巴胺@石墨烯氧化物)掺入热响应形状记忆环氧基质中来实现的。通过局部电化学阻抗谱(LEIS)对修复过程的评估显示, 在划痕区域有效地抑制了严重的腐蚀。自修复机制源于2个相互关联的过程: 在近红外(NIR)照射下迅速闭合裂缝, 以及与Fe²⁺离子形成螯合物以在盐水环境中抵抗进一步的基底腐蚀。在这种情况下, 所开发的复合材料展现出了多方面的自修复能力, 它利用了氧化石墨烯和聚多巴胺的光热特性, 并结合了1,10-菲咯啉-5-胺(NH₂-Phen)的防腐性能。

此外, 在一项早期的研究中, Alagi 等^[97] 制备了一种由热塑性聚氨酯(TPU)和二氧化碳衍生的多元醇组成的涂层, 该涂层具有显著的形状记忆特性。研究采用电位动力学极化与电化学阻抗谱表征涂层的阻隔防护能力, 结果表明碳酸盐的加入可有效提升材料的耐腐蚀性。在 TPU 体系中引入碳酸盐结构单元, 既能优化形状回复效果, 还可同步增强涂层的疏水性和抗腐蚀性能。这种性能的提升归因于碳酸盐基涂层的坚固、疏水和阻隔特性^[98]。涂层的疏水特性起到了抵御水和氧气侵入的保护屏障作用。无论面对何种腐蚀介质, 当曝露于盐酸、氢氧化钠和氯化钠溶液中时, 增加碳酸盐含量都会提高涂层的防护性能。涂覆的试样在氢氧化钠环境中比在盐酸和氯化钠溶液中的腐蚀速率更低^[97]。相关机理见文献[85]。

4.3.3 多效修复机制

为进一步提升形状记忆自修复涂层的修复效率, 研究人员开发出多效协同修复型涂层体系, 整合单一修复机制的各项优势, 实现性能互补。例如, Qian 等^[99] 研制出一种兼具自修复超疏水性能与优异防腐效果的新型涂层。该涂层以环氧树脂聚合物为基体, 复配苯并三氮唑缓蚀剂。修复过程中, 涂层依靠形状回复特性恢复疏水性能。尽管因分子间无法相互扩散, 破损界面未能重新结合^[100], 但修复后的缝隙大幅收窄, 疏水能力可与完好涂层基本持平。机理示意图见文献[85], 疏水效应与缓蚀作用协同增效, 有效保障基底金属结构完整性。此外, 苯并三氮唑缓蚀剂既可提升涂层形状回复能力, 还能抑制腐蚀反应、避免腐蚀产物在划痕处堆积, 进而减缓涂层附着力衰减。

Zhao 等^[101] 构建了双层防护体系, 以致密自修复环氧树脂涂层与多孔超双疏涂层复合, 用于防护 AZ31B 镁合金抵御腐蚀环境侵蚀。该自修复环氧树脂由地蜡与十二烷基苯磺酸钠复配制备, 超双疏表层则采用全氟癸基聚硅氧烷改性二氧化硅涂层。电化学测试结果表明, 2 类涂层均可对镁合金起到良好防腐作用, 二者复合后防腐性能更为优异, 作用机理如图所示。致密的自修复环氧树脂涂层可形成物理阻隔层, 阻碍腐蚀介质渗入, 但涂层表面润湿特性存在短板, 破损区域防护能力大幅下降(地蜡改性环氧树脂涂层自修复机理示意图见文献[85])。全氟癸基聚硅氧烷改性二氧化硅涂层凭借疏水特性, 可在固液界面截留

空气层, 有效隔绝腐蚀介质; 但该材料不具备形状记忆效应, 无法通过热处理修复破损缺陷, 涂层受损后润湿性改变, 易再次诱发腐蚀, 仅能依靠界面滞留空气弱化电解液侵蚀(涂层自修复机理示意图见文献[85])。复合涂层结合改性二氧化硅涂层的疏水优势与环氧树脂涂层的致密阻隔特性, 具备长效优异的防腐能力(涂层自修复机理示意图见文献[85])。经修复后的涂层, 其微观形貌、超双疏特性与防腐性能均可恢复至完好涂层水平。

Liu 等^[102] 基于缓蚀与缝隙封堵的三重修复机制, 研制出一款新型防护涂层, 用于 AZ31B 镁合金防腐。该涂层主要由 M-16 缓蚀剂与二硫键改性自修复聚氨酯构成, 可分别涂覆于微弧氧化处理及未处理的镁合金基体表面。扫描电化学显微镜测试结果表明, 涂层在微弧氧化基体上的修复效果优于未处理基体。微弧氧化涂层的多孔结构可作为储存载体, 实现缓蚀剂可控释放。当破损区域接触电解液时, 涂层内部包覆的 M-16 缓蚀剂便会逐步析出。缓蚀剂释放至划痕处, 既能隔绝基体腐蚀界面与涂层本体, 也可为后续修复创造条件。修复过程分为 2 个阶段: 首先, 聚氨酯凭借动态二硫键交换反应与形状记忆特性, 完成物理损伤修复; 其次, 材料形状回复促使破损界面重新形成化学键, 实现裂纹闭合封堵。未处理基体表面的涂层修复效率相对偏低, 原因在于划痕处易堆积腐蚀产物。腐蚀产物不断滋生不仅会造成涂层脱落, 还会阻碍形状记忆聚合物的形变恢复。

5 外援-本征协同型自修复防腐涂层

基于以上讨论, 不难发现, 利用修复剂或缓蚀剂实现涂层修复通常无需特定外部条件刺激即可完成。但修复剂或缓蚀剂的释放时机及用量均难以调控, 同时, 在介质中难以确保微胶囊均匀扩散。而本征型防腐涂层则依赖于光、热、湿度、pH 等特定的外界条件实现自修复, 且其仅具备物理屏蔽的自修复能力而无主动抑制腐蚀的能力, 这也导致其在腐蚀条件下保持长期稳定性差(2 类涂层各项特征对比见表 1)。因此, 通过动态键的断裂与重组调控修复剂的释放, 既能保证修复剂或缓蚀剂的高效利用, 又可实现涂层裂纹的物理闭合。

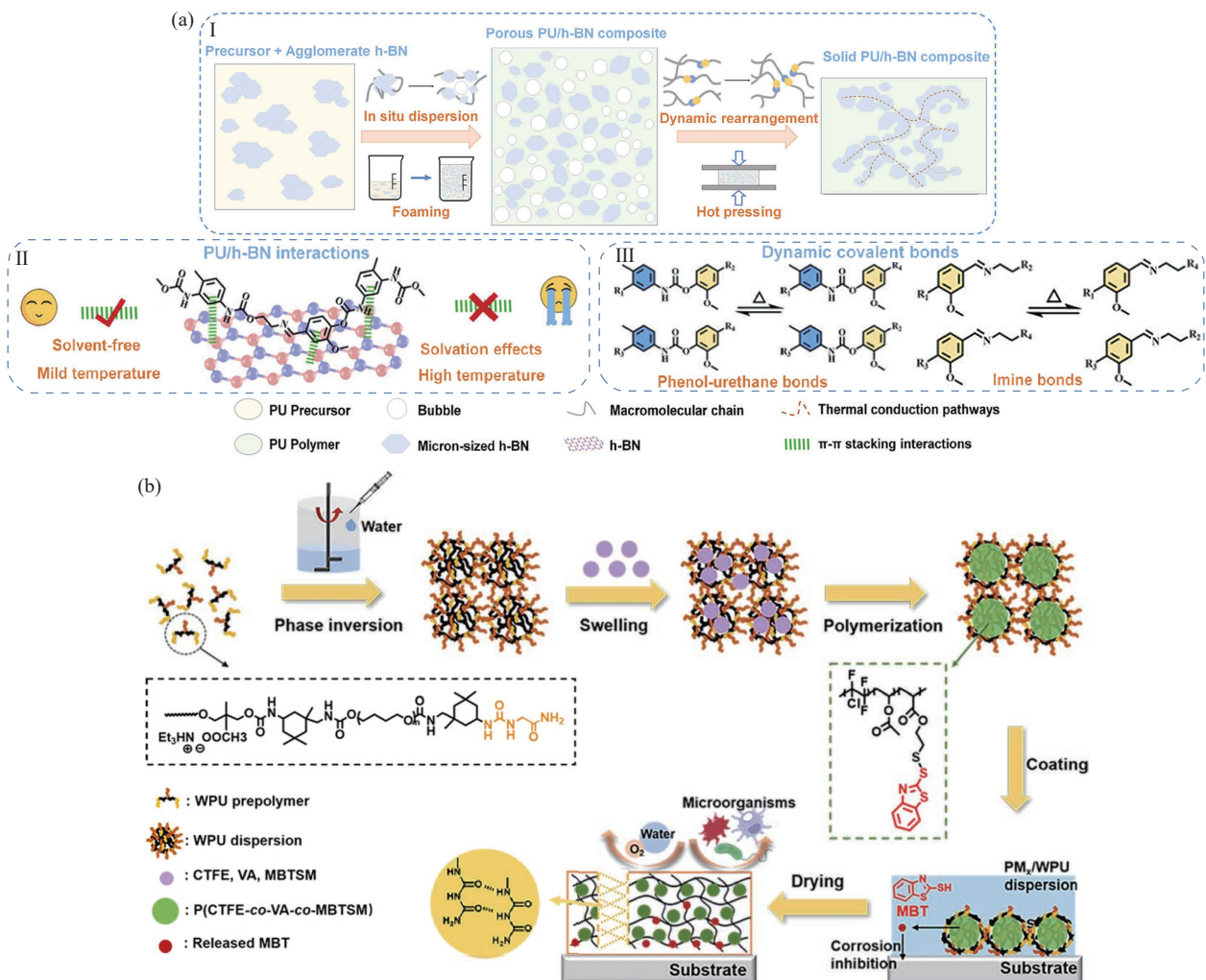
表1 外援型与本征型自修复涂层对比情况

Table 1 Comparison of extrinsically and intrinsically self-healing coatings

涂层分类	典型体系	修复触发条件	修复机制	优缺点	参考文献
外援型	(1)微胶囊型 (2)纳米容器型 (3)微脉管/中空纤维型	涂层受机械损伤/裂纹萌生时,微胶囊受应力破裂触发修复;部分体系可通过pH值、温度变化触发释放	涂层损伤后,预载的修复剂从载体中释放,填充裂纹并形成钝化/防护膜	优点:修复效率高、响应快、配方灵活、可适配多种防腐体系 缺点:修复剂不可再生、多次修复能力弱、高掺量易降低涂层力学性能	[54, 106, 107]
本征型	(1)动态共价键型 (2)非共价相互作用型 (3)形状记忆型 (4)超分子聚合物型	热刺激、光刺激、湿度刺激、化学环境触发、室温自主响应	基于聚合物自身可逆化学键/分子间作用,损伤后通过分子链重组/构象调整实现自主修复	优点:可多次修复、修复剂可再生、涂层力学性能稳定、无额外载体添加 缺点:修复响应慢、修复条件苛刻、配方与制备工艺复杂、成本较高	[87, 108~110]

Han等^[103]将二硫键与缓蚀剂2-巯基苯并噻唑(MBT)键合,制备出了氧化还原响应型聚合物。在还原环境下二硫键断裂释放缓蚀剂MBT,从而有效抑制闪锈产生,如图14(c)中(II)所示。以该聚合物和三氟氯乙烯(CTFE)、醋酸乙烯酯(VA)为原料,利用水性聚氨酯的两亲特性构建微反应体

系,合成了一种氧化还原响应型共聚物PM_x,并与水性聚氨酯复配制备了PM_x/WPU复合涂层,如图14(b)所示。该涂层在40℃以上具备自修复性能,最大自修复效率可达93.9%,自修复效果已通过导电实验验证。同时该涂层还表现出优异的韧性与耐磨性能。



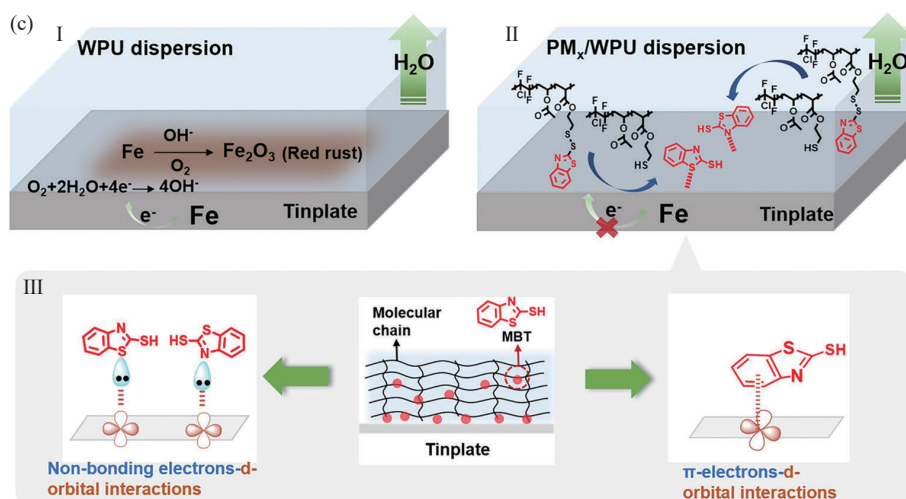


图 14 (a) 基于动态共价化学的2步发泡-热压策略示意图: (I) 团聚的微米级六方氮化硼(h-BN)与聚氨酯预聚体混合,在发泡过程中通过原位生成的气泡实现分散,使分散后的h-BN固定于多孔聚合物基体中;随后对多孔聚氨酯/h-BN复合材料进行热压,此过程中引入的动态共价键发生动态反应,促使网络结构重排,最终制得填料均匀分散的致密复合材料;(II)在无溶剂、温和温度条件下,聚氨酯基体与h-BN之间的 π - π 堆叠相互作用可发挥更显著的作用;(III)体系中引入的苯氨基甲酸酯键与亚胺键通过交换反应,实现聚合物网络的重排^[82] (2025 Elsevier版权许可)。(b) PMx/WPU涂层的制备流程。(c) (I) 水性聚氨酯乳液的闪锈产生过程;(II) PMx/WPU涂层防闪锈机理示意图;(III) MBT在镀锡钢板表面配位吸附作用示意图^[103] (2024 Elsevier版权许可)

Figure 14 (a) Schematic diagram of the two-step foaming-pressing strategy based on dynamic covalent chemistry: (I) The agglomerated micron-sized h-BN are mixed with the PU prepolymer and dispersed by the in-situ generated bubbles during the foaming process, resulting in the immobilization of the dispersed h-BN within the porous polymer; afterward, the porous PU/h-BN composite is hot-pressed and the dynamic reactions of implanted dynamic covalent bonds during this stage allow the network structure to rearrange, generating densified composites with homogeneously dispersed fillers; (II) The π - π stacking interactions between PU matrix and h-BN can play a more prominent role under a solvent-free and mild-temperature conditions; (III) The implanted phenol-urethane bonds and imine bonds undergo exchange reactions to enable network rearrangement. (Reprinted with permission from Ref. [82]; Copyright (2025) Elsevier). (b) Preparation process of PMx/WPU coatings. (c) (I) Flashing rust process of WPU dispersion; (II) Schematic diagram of anti-flashing rust mechanisms of PMx/WPU; (III) Schematic diagram of MBT coordination and adsorption on the tinplate (Reprinted with permission from Ref. [103]; Copyright (2024) Elsevier)

Zhang等^[104]采用溶剂挥发法制备了以聚苯乙烯为囊壁、液态聚硫为芯材的PS@LP微胶囊(图15a),后将该微胶囊掺入聚硫醚基体中,制备了兼具本征修复(动态二硫键交换作用)与外援修复(破损触发芯材释放)双重机制的自修复材料PS@LP/PSR。借助二硫键的动态键合作用与修复剂可控释放的协同作用实现该修复材料的优异性能(图15b)。经80℃热活化处理24h后,在拉伸强度与断裂伸长率恢复率测试中,该复合材料自修复效率最高可达95%。

Lin等^[105]将脲基功能化聚硅氧烷硅溶胶(Urea-SI)接枝到丙烯酸树脂主链上,制备得到脲基改性丙烯酸树脂(AUrea-SI),后掺入甲基硅油(MSO),成功制备出双机制自修复防腐涂层

(图15c)。这一合成策略不仅实现了作为亚100nm修复储库的甲基硅油(MSO)在体系中的均匀纳米分散,又通过脲基构建了无需外部刺激即可发生作用的可逆氢键网络。当涂层破损后MSO可快速渗出填充裂纹缝隙并形成疏水封堵层,阻断电解液连续渗透通道,同时可逆动态氢键推动分子链重构,实现微损伤修复。

该涂层与传统基于微胶囊和动态共价网络的涂层相比,具有更好的可扩展性与长期稳定性,其中最优配方(5wt% Urea-SI)兼具了机械稳定性和自修复效率,在用3.5wt% NaCl溶液处理27天后,其 $|Z|_{0.01\text{Hz}}$ 仍保持在 $7 \times 10^9 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 以上,表现出优异的抗腐蚀性能,且具备可重复自修复能力(≥ 5 次循环)。

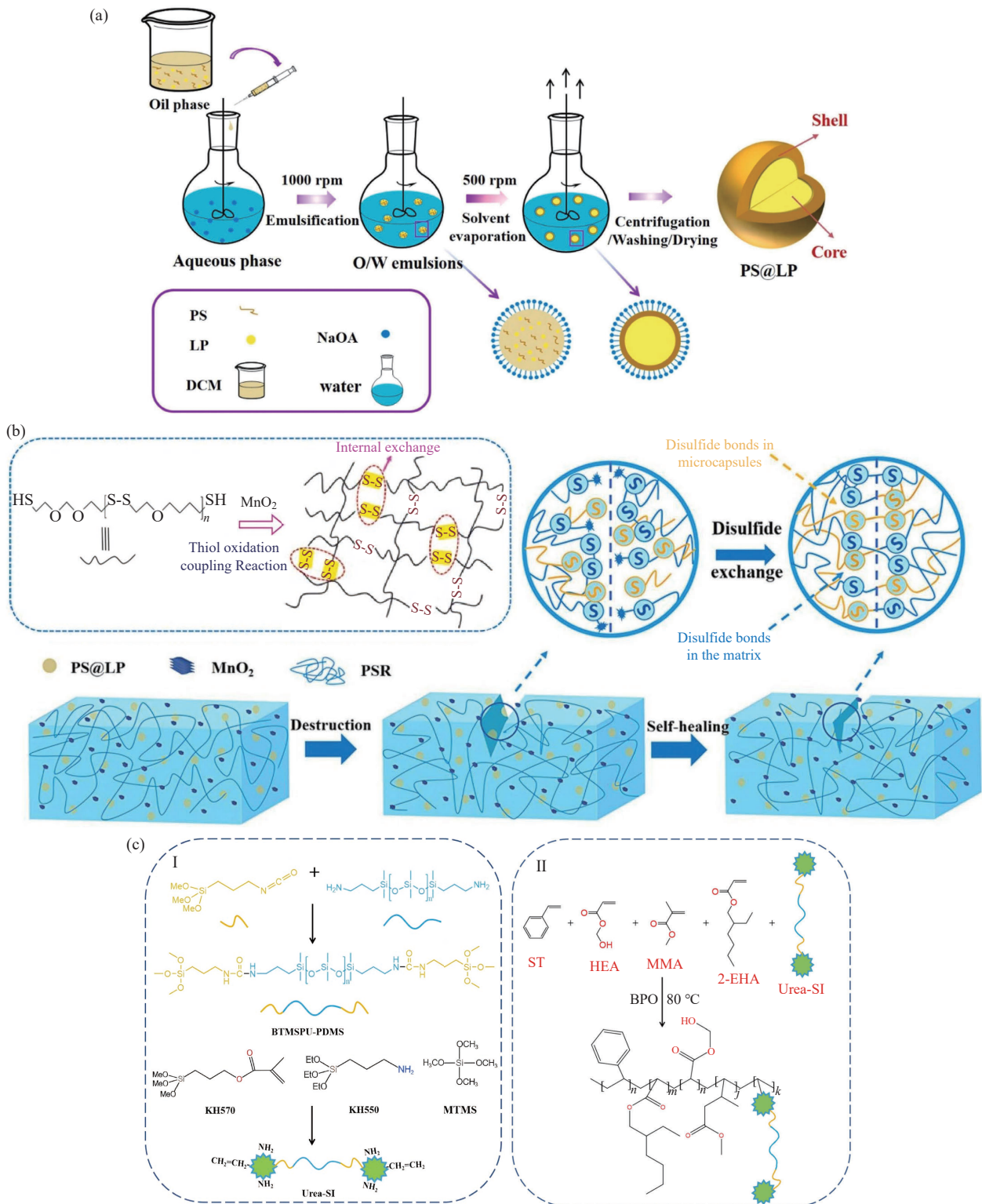


图 15 (a)溶剂挥发诱导相分离法制备PS@LP微胶囊示意图;(b)基于动态二硫键与PS@LP微胶囊协同作用的PS@LP/PSR 双重自修复机理示意图^[104] (2025 Elsevier版权许可);(c)脲基功能化硅溶胶(I)与脲基改性丙烯酸树脂(II)的合成路线^[105] (2026 Elsevier版权许可)

Figure 15 (a) Schematic of PS@LP preparation *via* solvent evaporation-induced phase separation method; (b) Schematic diagram of the dual self-healing mechanism of PS@LP/PSR based on the synergistic effect of dynamic disulfide bonds and PS@LP microcapsules (Reprinted with permission from Ref. [104]; Copyright (2025) Elsevier); (c) Synthesis scheme of urea-SI (I) and AUrea-SI (II) (Reprinted with permission from Ref. [105]; Copyright (2026) Elsevier)

6 结论与展望

本文系统梳理并总结了外援型与本征型2类自修复防腐涂层的划分标准、制备方法以及实际应用性能。其中,外援型自修复防腐涂层主要基于微胶囊技术,将环氧型、异氰酸酯型、干性油型等各类修复剂进行包覆,并引入涂层体系中,一旦涂层出现破损开裂,囊芯修复剂便会及时释放,流动填补裂纹缝隙,从而恢复涂层原有的防腐防护能力。除此之外,还有基于缓蚀剂的外援型涂层,选用介孔二氧化硅、金属有机框架材料等纳米容器封装缓蚀剂,实现缓蚀组分的智能可控释放,并在金属表面形成一层致密保护膜,从而阻隔腐蚀介质的侵入路径。本征型自修复防腐涂层则通过对分子结构的设计,引入Diels-Alder反应、动态二硫键等可逆动态共价键,以及氢键、金属配位键、 π - π 堆积等可逆非共价键,结合形状记忆效应的辅助作用,使涂层能够自主完成损伤修复。这类自修复防腐涂层可显著提升金属材料在复杂服役环境下的耐久性与使用可靠性,有效延长涂层的使用寿命,降低后期运维成本,在多领域都具备发展前景。

当前,自修复防腐涂层的研究虽然取得了明显进展,但在实际应用与性能提升方面仍面临诸多挑战,也存在进一步优化的空间:

(1)微胶囊的制备工艺尚需不断完善,以提高修复剂的负载能力与响应释放效率。后续可通过优化粒径分布及表面亲疏水性,例如将修复剂制成均匀分散的纳米储库,提高其在涂层中的分散性与负载率;同时可通过引入动态键,利用其断裂与重组调控修复剂的释放,进一步提升微胶囊的响应释放效率。

(2)应积极发展新型动态共价键与非共价作用体系,提升本征型涂层的修复速度与重复修复性能。如基于动态氢键的本征型修复体系,虽在低温自修复领域展现出独特优势,但其在低温的修复效率仍受限,后续可通过引入动态共价键与氢键协同作用,构建多重可逆交联网络,通过调控交联密度实现力学性能保持的同时提升修复速度与重复修复性能。

(3)目前已有多项研究实现外援型与本征型2种修复机制的耦合,设计和制备出了具备多重修复功能的复合涂层,从而实现更稳定的损伤修

复与长效防腐。双重自修复机制的防腐涂层通常具有更宽泛的自修复条件和更高的自修复效率,对大面积宽裂纹损伤修复能力强,并能实现长期多次修复。但复合涂层相对复杂的制备过程和不完美的自我诊断功能仍限制着其发展。

(4)增强涂层在高温、高湿、强酸碱等严苛工况下的耐受能力,构建可响应多种外界刺激的智能防腐涂层,也是未来值得重点探索的研究方向。如通过分子结构改性,提升涂层在严苛工况下的耐受能力;同时可通过整合多类刺激响应基团,实现对多种刺激的有效响应,拓宽涂层实际应用场景。

(5)目前,对自修复涂层长期服役性能与老化问题的系统性研究仍较为缺乏,多数研究仅在实验室短期条件下评价其修复效果,与实际复杂服役环境存在较大差距。涂层在长期使用过程中面临的多因素耦合老化、修复性能衰减等关键问题尚未得到充分阐明,这也限制了自修复涂层在工业领域的应用。因此,需进一步开展对涂层长期在复杂服役环境下性能的研究,深入研究涂层在多因素耦合老化下的自修复失效机理。

参考文献

- 1 Xu, L. Y.; Wang, X. Y.; Badin, G.; Azarmi, F.; Huang, Y.; Daiber, E. P.; Wilson, R. Optimizing material selection for wire arc thermal spraying of Al and Zn alloy metallized polymeric coating systems: microstructural analysis and mechanical property evaluation. *Mater. Chem. Phys.*, **2025**, 333, 130423.
- 2 Wu, H.; Wang, L. W.; Wang, Y. X.; Tian, H. Y.; Xin, Y. L.; Hou, J.; Cui, Z. Y. Comparative study of the corrosion behavior of base metal and welded joint of Ti-6Al-3Nb-2Zr-1Mo alloy in the acidic chloride environment. *Corros. Sci.*, **2025**, 244, 112649.
- 3 Ma, X. Q.; Gong, B. L.; Wang, T. G.; Hou, J. L.; Ji, S. X.; Xu, Q. J.; Cao, H. J. Toward self-healing two dimensional MXene coatings for corrosion protection on metals: design strategies and mechanisms. *Adv. Colloid Interface Sci.*, **2025**, 335, 103340.
- 4 Fan, B.; Yang, J.; Cao, L.; Wang, X.; Li, J.; Yang, Y.; Wang, Q.; Zhang, P.; Vogel, F.; Li, W.; Lin, Z. Revealing the impact of micro-SiO₂ filler content on the anti-corrosion performance of water-borne epoxy resin. *Polymers*, **2023**, 15(15), 3273.
- 5 Sun, X. M.; Wei, J. H.; Cao, W. K.; Li, W. H. Metal-organic frameworks-based smart anti-corrosion

- composite coatings: Recent advances, mechanisms, and future perspectives. *Prog. Org. Coat.*, **2026**, 213, 109902.
- 6 Motamedi, M.; Ramezanzadeh, M.; Ramezanzadeh, B.; Mahdavian, M. One-pot synthesis and construction of a high performance metal-organic structured nano pigment based on nanoceria decorated cerium(III)-imidazole network (NC/CIN) for effective epoxy composite coating anti-corrosion and thermo-mechanical properties improvement. *Chem. Eng. J.*, **2020**, 382, 122820.
- 7 Keramatnia, M.; Majidi, R.; Ramezanzadeh, B. La-MOF coordination polymer: an effective environmentally friendly pH-sensitive corrosion inhibitive-barrier nanofiller for the epoxy polyamide coating reinforcement. *J. Environ. Chem. Eng.*, **2022**, 10(5), 108246.
- 8 Li, K.; Han, L.; Wang, X. M.; Gao, F.; Zhang, J. Y.; Cheng, J. MOF-derived CoNC@rGO/amine-rich@rGO/fluorinated-epoxy nanocomposites with EMI shielding, mechanical robustness, superamphiphobicity and long-term anticorrosion properties. *Chem. Eng. J.*, **2023**, 455, 140542.
- 9 Murtaza, H.; Zhao, J. M.; Tabish, M.; Wang, J. B.; Mubeen, M.; Zhang, J. F.; Zhang, S.; Fan, B. M. Protective and flame-retardant bifunctional epoxy-based nanocomposite coating by intercomponent synergy between modified CaAl-LDH and rGO. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2024**, 16(10), 13114–13131.
- 10 Chen, Z. H.; Yang, W. Z.; Chen, Y.; Yin, X. S.; Liu, Y. Smart coatings embedded with polydopamine-decorated layer-by-layer assembled SnO₂ nanocontainers for the corrosion protection of 304 stainless steels. *J. Colloid Interface Sci.*, **2020**, 579, 741–753.
- 11 Davarpanah, A.; Bahlakeh, G.; Ramezanzadeh, B. Engineering a novel smart nano-carrier based on NH₂-MIL-125 metal-organic framework (Ti-MOF) decorated 2D GO nano-platform for reaching a self-healing coating. *Appl. Mater. Today*, **2023**, 32, 101844.
- 12 Gu, S. H.; Shi, H. W.; Li, J. Y.; Xu, H.; Udoh, I. I.; Liu, F. C.; Han, E. H. Self-diagnosing and active protective dual-functional water-borne polyurethane coating based on smart mesoporous containers. *Prog. Org. Coat.*, **2023**, 183, 107789.
- 13 Li, W. Y.; Xie, C.; Zhang, P.; Zhang, Z. H.; Xue, M. S.; Yin, Z. Z.; Luo, Y. D.; Hong, Z. Constructing dual-ligand Ce-MOF on graphene oxide modified with polydopamine endowing polyurethane coating with long-term smart anti-corrosion and mechanical robustness. *J. Colloid Interface Sci.*, **2025**, 680, 173–190.
- 14 Li, J.; Wang, L. Y.; Bai, H. H.; Chen, C. C.; Liu, L. H.; Guo, H. L.; Lei, B.; Meng, G. Z.; Yang, Z.; Feng, Z. Y. Development of an eco-friendly waterborne polyurethane/catecholamine/sol-gel composite coating for achieving long-lasting corrosion protection on Mg alloy AZ31. *Prog. Org. Coat.*, **2023**, 183, 107732.
- 15 Khan, A.; Hassanein, A.; Habib, S.; Nawaz, M.; Shakoore, R. A.; Kahraman, R. Hybrid halloysite nanotubes as smart carriers for corrosion protection. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2020**, 12(33), 37571–37584.
- 16 Yin, Q. Q.; Wang, C. J.; Liu, Y. Z.; Liu, S. Y.; Wang, J. X.; Fan, W. H.; Wang, X. Q.; Wang, H. Y. A novel organic-inorganic two-dimensional filler for composite coating with excellent mechanical and high-pressure CO₂ anti-corrosion performance. *Compos. Sci. Technol.*, **2024**, 252, 110631.
- 17 Zhou, L. B.; Zhang, Q.; Feng, X. M.; Rui, Z. Y.; Guo, W. J.; Zhang, Y. F.; Li, W. L.; Li, Z. L. Chloride ion-responsive active protection epoxy composite coatings realized by 2-mercaptobenzimidazole and 2-mercaptobenzothiazole intercalated Mg-Al layered double hydroxides. *Corros. Sci.*, **2024**, 234, 112144.
- 18 Jiang, Y. X.; Yin, S. F.; Zhang, Y. L.; Liu, P.; Li, H.; Wu, L. K.; Cao, F. H. Phytic acid-loaded Ce-based metal-organic frameworks enabling synergistic interfacial regulation for active/passive corrosion protection. *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Aspects*, **2026**, 737, 139873.
- 19 Olivieri, F.; Castaldo, R.; Cocca, M.; Gentile, G.; Lavorgna, M. Mesoporous silica nanoparticles as carriers of active agents for smart anticorrosive organic coatings: a critical review. *Nanoscale*, **2021**, 13(20), 9091–9111.
- 20 Yimyai, T.; Crespy, D.; Rohwerder, M. Corrosion-responsive self-healing coatings. *Adv. Mater.*, **2023**, 35(47), 2300101.
- 21 Beach, M.; Davey, T.; Subramanian, P.; Such, G. Self-healing organic coatings – fundamental chemistry to commercial application. *Prog. Org. Coat.*, **2023**, 183, 107759.
- 22 Ruda, A.; Lumod, R.; Lalem, A.; Lagbang, M.; Lubguban, A.; Petalcorin, G.; Paylaga, G.; Sayson, N. L.; Capangpangan, R.; Dumancas, G.; Alguno, A. A review on smart self-healing anti-corrosion coatings for sustainable infrastructure. *Mater. Today Commun.*, **2026**, 52, 115218.
- 23 Udoh, I. I.; Shi, H. W.; Daniel, E. F.; Li, J. Y.; Gu, S. H.; Liu, F. C.; Han, E. H. Active anticorrosion and self-healing coatings: a review with focus on multi-action smart coating strategies. *J. Mater. Sci. Technol.*, **2022**, 116, 224–237.
- 24 Panahi, P.; Khorasani, S. N.; Mensah, R. A.; Das, O.; Neisiany, R. E. A review of the characterization methods

- for self-healing assessment in polymeric coatings. *Prog. Org. Coat.*, **2024**, 186, 108055.
- 25 Zheng, Y. Z.; Cosgrove, D. J.; Ning, G. High-resolution field emission scanning electron microscopy (FESEM) imaging of cellulose microfibril organization in plant primary cell walls. *Microanal.*, **2017**, 23(5), 1048–1054.
- 26 Ahangaran, F.; Hayaty, M.; Navarchian, A. H.; Pei, Y. T.; Picchioni, F. Development of self-healing epoxy composites via incorporation of microencapsulated epoxy and mercaptan in poly(methyl methacrylate) shell. *Polym. Test.*, **2019**, 73, 395–403.
- 27 Wang, J.; Gao, C. Z.; Fang, J. J.; Fang, L.; Lu, C. H.; Xu, Z. Z. Waterborne polyurethane composite coatings as UV-light converter and directional infrared light barrier for light and heat management in greenhouse. *Prog. Org. Coat.*, **2023**, 183, 107697.
- 28 Yang, W. J.; Tao, X.; Zhao, T. T.; Weng, L. X.; Kang, E. T.; Wang, L. H. Antifouling and antibacterial hydrogel coatings with self-healing properties based on a dynamic disulfide exchange reaction. *Polym. Chem.*, **2015**, 6(39), 7027–7035.
- 29 Wang, X.; Liu, F.; Zheng, X. W.; Sun, J. Q. Water-enabled self-healing of polyelectrolyte multilayer coatings. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2011**, 50(48), 11378–11381.
- 30 Binder, W. H. *Self-Healing Polymers: From Principles to Applications*. Hoboken, NJ: John Wiley & Sons, **2013**.
- 31 Chen, Q. Q.; Lu, X. P.; Serdechnova, M.; Wang, C.; Lamaka, S.; Blawert, C.; Zheludkevich, M. L.; Wang, F. H. Formation of self-healing PEO coatings on AM50 Mg by in-situ incorporation of zeolite micro-container. *Corros. Sci.*, **2022**, 209, 110785.
- 32 Serdechnova, M.; Kallip, S.; Ferreira, M. G. S.; Zheludkevich, M. L. Active self-healing coating for galvanically coupled multi-material assemblies. *Electrochem. Commun.*, **2014**, 41, 51–54.
- 33 Lasia, A. Electrochemical impedance spectroscopy and its applications. In: *Modern Aspects of Electrochemistry*. Boston: Kluwer Academic Publishers, **2005**. 143–248.
- 34 Guo, Y. G.; Wang, J.; Zhang, D. W.; Qi, T.; Li, G. L. pH-responsive self-healing anticorrosion coatings based on benzotriazole-containing zeolitic imidazole framework. *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Aspects*, **2019**, 561, 1–8.
- 35 Speight, J. G. *Oil and Gas Corrosion Prevention: From Surface Facilities to Refineries*. Gulf Professional Publishing, **2014**.
- 36 Gonzalez-Garcia, Y.; Garcia, S. J.; Mol, J. M. C. Electrochemical techniques for the study of self healing coatings. *Active Protective Coatings*. Dordrecht: Springer Netherlands, **2016**. 203–240.
- 37 Ataei, S.; Khorasani, S. N.; Torkaman, R.; Neisiany, R. E.; Koochaki, M. S. Self-healing performance of an epoxy coating containing microencapsulated alkyd resin based on coconut oil. *Prog. Org. Coat.*, **2018**, 120, 160–166.
- 38 Xue, Y.; Li, C. M.; Liu, J.; Tan, J. J.; Su, Z. Z.; Yang, Y. M.; Zhang, G. X.; Zhang, Q. Y. Fabrication and characterization of hierarchical microcapsules with multi-storage cells for repeatable self-healing. *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Aspects*, **2020**, 603, 125201.
- 39 郭逍遥, 汤汉良, 马晓阳, 陈之善, 郭伟杰, 赖浩城. 一种基于硫醇-环氧树脂反应的自修复涂层的设计. *上海涂料*, **2022**, 60(5), 22–25.
- 40 Liu, T. H.; Zhao, Y. Z.; Deng, Y. N.; Ge, H. H. Preparation of fully epoxy resin microcapsules and their application in self-healing epoxy anti-corrosion coatings. *Prog. Org. Coat.*, **2024**, 188, 108247.
- 41 Alizadegan, F.; Eivaz Mohammadloo, H.; Mirabedini, S. M.; Asemabadi, Z.; Sardari, A. Preparation of self-healing water-based epoxy coatings containing microcapsules, treated CeO₂ particles and 8HQs corrosion inhibitor, and study of their anti-corrosion properties. *Prog. Org. Coat.*, **2024**, 195, 108660.
- 42 Xiang, G. F.; Tu, J.; Xu, H.; Ji, J.; Liang, L.; Li, H. Z.; Chen, H. R.; Tian, J. Q.; Guo, X. D. Preparation and self-healing application of isocyanate prepolymer microcapsules. *Coatings*, **2022**, 12(2), 166.
- 43 Li, J. Y.; Shi, H. W.; Liu, F. C.; Han, E. H. Self-healing epoxy coating based on tung oil-containing microcapsules for corrosion protection. *Prog. Org. Coat.*, **2021**, 156, 106236.
- 44 Liu, Y. P.; Zhan, Y. C.; Tian, L. M.; Zhao, J.; Sun, J. Y. Study on the anticorrosion and antifouling performance of magnetically responsive self-healing polyurethane coatings. *Prog. Org. Coat.*, **2024**, 186, 108047.
- 45 Yeganeh, M.; Omidi, M.; Rabizadeh, T. Anti-corrosion behavior of epoxy composite coatings containing molybdate-loaded mesoporous silica. *Prog. Org. Coat.*, **2019**, 126, 18–27.
- 46 Guo, C. B.; Lian, Y. B.; Huang, C.; Chen, Z. Y. Sustained-release system based on BTA@MOF-5 for self-healing coating application. *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Aspects*, **2022**, 654, 130139.
- 47 Li, Y. L.; Zhan, Y. Q.; Chen, Y. W.; Zhang, H. Y.; Lei, Y. J.; Jia, H. S.; Zhu, F.; Yang, X. L. The healable and early warning waterborne epoxy coatings integrated with graphene oxide and HMTNs nanocontainer loaded with 8-hydroxyquinoline for the long-term corrosion protection of Q235 steel. *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Aspects*, **2024**, 703, 135258.
- 48 Bao, Y.; Wei, Y. M.; Fu, R. ZnPA@ZIF-8 nanoparticles:

- synthesis, sustained release properties and anticorrosion performance. *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Aspects*, **2022**, 651, 129776.
- 49 Chen, Y. X.; Wang, Q.; Hou, L. F.; Huang, H.; Gao, Z. Q.; Wei, Y. H. Self-warning and self-repairing mechanisms in functional coatings: a review. *Exploration*, **2025**, 5(4), e20240066.
- 50 Lee Hia, I.; Chan, E. S.; Chai, S. P.; Pasbakhsh, P. A novel repeated self-healing epoxy composite with alginate multicore microcapsules. *J. Mater. Chem. A*, **2018**, 6(18), 8470–8478.
- 51 Yang, H. I.; Kim, D. M.; Yu, H. C.; Chung, C. M. Microcapsule-type organogel-based self-healing system having secondary damage preventing capability. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2016**, 8(17), 11070–11075.
- 52 Zhang, F.; Ju, P. F.; Pan, M. Q.; Zhang, D. W.; Huang, Y.; Li, G. L.; Li, X. G. Self-healing mechanisms in smart protective coatings: a review. *Corros. Sci.*, **2018**, 144, 74–88.
- 53 Wang, W.; Xu, L. K.; Li, X. B.; Lin, Z. F.; Yang, Y.; An, E. P. Self-healing mechanisms of water triggered smart coating in seawater. *J. Mater. Chem. A*, **2014**, 2(6), 1914–1921.
- 54 Chen, Z. H.; Scharnagl, N.; Zheludkevich, M. L.; Ying, H. J.; Yang, W. Z. Micro/nanocontainer-based intelligent coatings: Synthesis, performance and applications—a review. *Chem. Eng. J.*, **2023**, 451, 138582.
- 55 Huang, H. T.; Guo, J. Y.; Li, J.; Li, L.; Zhao, Z. L. Surface characterization of X80 Steel and Its *Aspergillus terreus* induced corrosion behavior in marine environment. *Int. J. Electrochem. Sci.*, **2022**, 17(9), 220923.
- 56 Shchukin, D. G.; Zheludkevich, M.; Yasakau, K.; Lamaka, S.; Ferreira, M. G. S.; Möhwald, H. Layer-by-layer assembled nanocontainers for self-healing corrosion protection. *Adv. Mater.*, **2006**, 18(13), 1672–1678.
- 57 Haddadi, S. A.; Ramazani S A, A.; Mahdavian, M.; Arjmand, M. Epoxy nanocomposite coatings with enhanced dual active/barrier behavior containing graphene-based carbon hollow spheres as corrosion inhibitor nanoreservoirs. *Corros. Sci.*, **2021**, 185, 109428.
- 58 Wang, Q.; Wang, W.; Ji, X. H.; Hao, X. P.; Ma, C. C.; Hao, W.; Li, X.; Chen, S. G. Self-healing coatings containing core-shell nanofibers with pH-responsive performance. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2021**, 13(2), 3139–3152.
- 59 Wang, T.; Tan, L. H.; Ding, C. D.; Wang, M. D.; Xu, J. H.; Fu, J. J. Redox-triggered controlled release systems-based bi-layered nanocomposite coating with synergistic self-healing property. *J. Mater. Chem. A*, **2017**, 5(4), 1756–1768.
- 60 Vimalanandan, A.; Lv, L. P.; Tran, T. H.; Landfester, K.; Crespy, D.; Rohwerder, M. Redox-responsive self-healing for corrosion protection. *Adv. Mater.*, **2013**, 25(48), 6980–6984.
- 61 Ma, L. W.; Wang, J. K.; Zhang, D. W.; Huang, Y.; Huang, L. Y.; Wang, P. J.; Qian, H. C.; Li, X. G.; Terryn, H. A.; Mol, J. M. C. Dual-action self-healing protective coatings with photothermal responsive corrosion inhibitor nanocontainers. *Chem. Eng. J.*, **2021**, 404, 127118.
- 62 Skorb, E. V.; Skirtach, A. G.; Sviridov, D. V.; Shchukin, D. G.; Möhwald, H. Laser-controllable coatings for corrosion protection. *ACS Nano*, **2009**, 3(7), 1753–1760.
- 63 包颖. 基于双马来酰亚胺树脂制备高耐热电子封装材料. 江南大学硕士学位论文, **2023**.
- 64 Fang, Y. L.; Li, J. C.; Du, X. S.; Du, Z. L.; Cheng, X.; Wang, H. B. Thermal- and mechanical-responsive polyurethane elastomers with self-healing, mechanical-reinforced, and thermal-stable capabilities. *Polymer*, **2018**, 158, 166–175.
- 65 Oehlenschlaeger, K. K.; Mueller, J. O.; Brandt, J.; Hilf, S.; Lederer, A.; Wilhelm, M.; Graf, R.; Coote, M. L.; Schmidt, F. G.; Barner-Kowollik, C. Adaptable hetero Diels-Alder networks for fast self-healing under mild conditions. *Adv. Mater.*, **2014**, 26(21), 3561–3566.
- 66 Postiglione, G.; Turri, S.; Levi, M. Effect of the plasticizer on the self-healing properties of a polymer coating based on the thermoreversible Diels–Alder reaction. *Prog. Org. Coat.*, **2015**, 78, 526–531.
- 67 Chuo, T. W.; Liu, Y. L. Furan-functionalized aniline trimer based self-healing polymers exhibiting high efficiency of anticorrosion. *Polymer*, **2017**, 125, 227–233.
- 68 Liu, J. C.; Zhou, Z.; Su, X. Z.; Cao, J. C.; Chen, M. J.; Liu, R. Stiff UV-Curable self-healing coating based on double reversible networks containing diels-alder cross-linking and hydrogen bonds. *Prog. Org. Coat.*, **2020**, 146, 105699.
- 69 Cao, Y.; Wang, X. Y.; Wu, J. H.; Xu, Y. T.; Gerard, J. F.; Jiang, L. Y.; Zeng, B. R.; Dai, L. Z. A novel self-healing and removable hexagonal boron nitride/epoxy coating with excellent anti-corrosive property based on Diels-Alder reaction. *Prog. Org. Coat.*, **2022**, 173, 107209.
- 70 Abdolah Zadeh, M.; van der Zwaag, S.; Garcia, S. J. Adhesion and long-term barrier restoration of intrinsic self-healing hybrid sol-gel coatings. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2016**, 8(6), 4126–4136.
- 71 Lai, Y.; Kuang, X.; Zhu, P.; Huang, M. M.; Dong, X.; Wang, D. J. Colorless, transparent, robust, and fast scratch-self-healing elastomers *via* a phase-locked

- dynamic bonds design. *Adv. Mater.*, **2018**, 30(38), 1802556.
- 72 Zhao, D. L.; Liu, S. S.; Wu, Y. F.; Guan, T.; Sun, N.; Ren, B. Y. Self-healing UV light-curable resins containing disulfide group: synthesis and application in UV coatings. *Prog. Org. Coat.*, **2019**, 133, 289–298.
- 73 Wu, J. X.; Liu, X. C.; Chen, L. J.; Du, J. H.; Ji, L.; Peng, Y. H.; Liu, L.; Xu, Z. Y.; Lin, X. F.; Lin, W. J.; Sun, Y. J.; Yi, G. B. Rapid self-healing and high-mechanical-strength epoxy resin coatings incorporating dynamic disulfide bonds. *ACS Appl. Polym. Mater.*, **2024**, 6(8), 4778–4788.
- 74 Liu, J. C.; Cao, J. C.; Zhou, Z.; Liu, R.; Yuan, Y.; Liu, X. Y. Stiff self-healing coating based on UV-curable polyurethane with a “hard core, flexible arm” structure. *ACS Omega*, **2018**, 3(9), 11128–11135.
- 75 Liu, T.; Zhao, H. C.; Zhang, D. W.; Lou, Y. T.; Huang, L. Y.; Ma, L. W.; Hao, X. P.; Dong, L.; Rosei, F.; Lau, W. M. Ultrafast and high-efficient self-healing epoxy coatings with active multiple hydrogen bonds for corrosion protection. *Corros. Sci.*, **2021**, 187, 109485.
- 76 He, S. S.; Chen, J. N.; Gao, Y. J.; Wu, C. G.; Chen, Z. Y.; Cen, H. Y. Design of self-healing and anticorrosion epoxy coating with active multiple hydrogen bonds based on grafted polyetheramine. *J. Mater. Res. Technol.*, **2024**, 33, 458–470.
- 77 Tao, J. Q.; Dong, L.; Wu, Y. L.; Liu, X. D.; Xie, J. H.; Wu, H.; Ran, Q. P. Fabrication of room temperature self-healing, robust superhydrophobic coatings via spraying dual cross-linking supramolecular silicone polymer/SiO₂ composite. *Compos. Part B Eng.*, **2024**, 273, 111245.
- 78 Chen, Y.; Li, W.; Pu, R.; Chen, F. B.; Cheng, Y. J.; Liu, Y.; Luo, D.; Nie, S. Y.; Gao, X. L.; Shen, L.; Gao, F. One polymer-multiple functions: waterborne dual dynamic polyacrylate networks for self-healing and recyclable adhesives and coatings. *Chem. Eng. J.*, **2025**, 526, 171257.
- 79 Auepattana-Aumrung, K.; Crespy, D. Self-healing and anticorrosion coatings based on responsive polymers with metal coordination bonds. *Chem. Eng. J.*, **2023**, 452, 139055.
- 80 Xia, N. N.; Zhang, D. H.; Wu, Q.; Zhang, Z. P.; Rong, M. Z.; Zhang, M. Q. Self-passivation/self-delivery/self-healing anticorrosion polymer coating for marine applications. *J. Colloid Interface Sci.*, **2025**, 678, 494–502.
- 81 Chen, S. J.; Ren, Z. H.; Chen, M.; Chen, H.; Zhuo, H. T.; Zhong, H. Q. Self-repairing elastomer based on imidazole π - π stacking interaction. *Smart Mater. Struct.*, **2023**, 32(11), 115026.
- 82 Wu, P. H.; Xie, C. H.; Li, Y. Q.; Huang, C. J.; Xie, H. B.; You, Y. Fatigue-resistant, self-healable and thermally conductive polyurethane composites based on the intrinsic π - π stacking interactions between boron nitrides and hard segments. *Mater. Today Commun.*, **2025**, 45, 112228.
- 83 Chen, Y. H.; Wu, L.; Yao, W. H.; Wu, J. H.; Serdechnova, M.; Blawert, C.; Zheludkevich, M. L.; Yuan, Y.; Xie, Z. H.; Pan, F. S. “Smart” micro/nano container-based self-healing coatings on magnesium alloys: a review. *J. Magnes. Alloys*, **2023**, 11(7), 2230–2259.
- 84 张冰红. 自修复聚氨酯防腐涂层的制备与性能研究. 西安工业大学硕士学位论文, **2023**.
- 85 Sabet-Bokati, Z.; Sabet-Bokati, K.; Russell, Z.; Morshed-Behbahani, K.; Ouanani, S. Anticorrosion shape memory-assisted self-healing coatings: A review. *Prog. Org. Coat.*, **2024**, 188, 108193.
- 86 Behl, M.; Lendlein, A. Shape-memory polymers. *Mater. Today*, **2007**, 10(4), 20–28.
- 87 González-García, Y.; Mol, J. M. C.; Muselle, T.; De Graeve, I.; Van Assche, G.; Scheltjens, G.; Van Mele, B.; Terryn, H. A combined mechanical, microscopic and local electrochemical evaluation of self-healing properties of shape-memory polyurethane coatings. *Electrochim. Acta*, **2011**, 56(26), 9619–9626.
- 88 Rong, J. C.; Zhong, J.; Yan, W. L.; Liu, M. C.; Zhang, Y. L.; Qiao, Y. L.; Fu, C. Q.; Gao, F.; Shen, L.; He, H. F. Study on waterborne self-healing polyurethane with dual dynamic units of quadruple hydrogen bonding and disulfide bonds. *Polymer*, **2021**, 221, 123625.
- 89 Luo, X. F.; Mather, P. T. Shape memory assisted self-healing coating. *ACS Macro Lett.*, **2013**, 2(2), 152–156.
- 90 Kopeć, M.; Szczepanowicz, K.; Mordarski, G.; Podgórna, K.; Socha, R. P.; Nowak, P.; Warszyński, P.; Hack, T. Self-healing epoxy coatings loaded with inhibitor-containing polyelectrolyte nanocapsules. *Prog. Org. Coat.*, **2015**, 84, 97–106.
- 91 Zheng, Z.; Huang, X.; Schenderlein, M.; Moehwald, H.; Xu, G. K.; Shchukin, D. G. Bioinspired nanovalves with selective permeability and pH sensitivity. *Nanoscale*, **2015**, 7(6), 2409–2416.
- 92 Fan, W. J.; Li, W. H.; Zhang, Y.; Wang, W.; Zhang, X. Y.; Song, L. Y.; Liu, X. J. Cooperative self-healing performance of shape memory polyurethane and alodine-containing microcapsules. *RSC Adv.*, **2017**, 7(74), 46778–46787.
- 93 Iannuzzi, M.; Kovac, J.; Frankel, G. S. A study of the mechanisms of corrosion inhibition of AA2024-T3 by vanadates using the split cell technique. *Electrochim.*

- Acta*, **2007**, 52(12), 4032–4042.
- 94 Cheng, L.; Liu, C. B.; Zhao, H. C.; Wang, L. P. Photothermal-triggered shape memory coatings with active repairing and corrosion sensing properties. *J. Mater. Chem. A*, **2021**, 9(39), 22509–22521.
- 95 Cheng, L.; Liu, C. B.; Zhao, H. C.; Wang, L. P. Hierarchically self-reporting and self-healing photothermal responsive coatings towards smart corrosion protection. *Chem. Eng. J.*, **2023**, 467, 143463.
- 96 Liu, C. B.; Cheng, L.; Qian, B.; Cui, L. Y.; Zeng, R. C. Corrosion self-warning and repair tracking of polymeric coatings based on stimulus responsive nanosensors. *Nanoscale*, **2022**, 14(23), 8429–8440.
- 97 Alagi, P.; Ghorpade, R.; Choi, Y. J.; Patil, U.; Kim, I.; Baik, J. H.; Hong, S. C. Carbon dioxide-based polyols as sustainable feedstock of thermoplastic polyurethane for corrosion-resistant metal coating. *ACS Sustainable Chem. Eng.*, **2017**, 5(5), 3871–3881.
- 98 Pathan, S.; Ahmad, S. Synthesis, characterization and the effect of the s-triazine ring on physico-mechanical and electrochemical corrosion resistance performance of waterborne castor oil alkyd. *J. Mater. Chem. A*, **2013**, 1(45), 14227–14238.
- 99 Qian, H. C.; Xu, D. K.; Du, C. W.; Zhang, D. W.; Li, X. G.; Huang, L. Y.; Deng, L. P.; Tu, Y. C.; Mol, J. M. C.; Terryn, H. A. Dual-action smart coatings with a self-healing superhydrophobic surface and anti-corrosion properties. *J. Mater. Chem. A*, **2017**, 5(5), 2355–2364.
- 100 Yang, Y.; Urban, M. W. Self-healing polymeric materials. *Chem. Soc. Rev.*, **2013**, 42(17), 7446.
- 101 Zhao, X.; Wei, J. F.; Li, B. C.; Li, S. B.; Tian, N.; Jing, L. Y.; Zhang, J. P. A self-healing superamphiphobic coating for efficient corrosion protection of magnesium alloy. *J. Colloid Interface Sci.*, **2020**, 575, 140–149.
- 102 Liu, S. Q.; Li, Z. X.; Yu, Q. L.; Qi, Y. M.; Peng, Z. J.; Liang, J. Dual self-healing composite coating on magnesium alloys for corrosion protection. *Chem. Eng. J.*, **2021**, 424, 130551.
- 103 Han, K.; Liu, J.; Hao, F. K.; Wang, J. L.; Yuan, J. F.; Pan, Z. C.; Pan, M. W. An adaptive waterborne fluorocarbon coatings with anti-flashing rust, antibiofouling, and self-repairing properties. *Chem. Eng. J.*, **2024**, 495, 153644.
- 104 Zhang, Y. Q.; Zhao, Y. Z.; Mu, X. L.; He, W. P.; Xiong, C. X.; Wang, S. Robust self-healing polysulfide sealant *via* synergistic dynamic disulfide bonds and microencapsulated healing agents. *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Aspects*, **2025**, 726, 138150.
- 105 Lin, Z. H.; Wang, X.; Lu, W.; Yang, F.; Liu, Z.; Zhou, K. Y.; Li, B. Q.; Huang, H. H.; Zhang, C. C.; Li, W. L. Dual-autonomous self-healing composite coating for steel with enhanced corrosion resistance: mechanism and performance evaluation. *Prog. Org. Coat.*, **2026**, 215, 110119.
- 106 Zhao, G. J.; Zhang, Y.; Chu, L. Y.; Chen, K.; Shen, L. M.; Bao, N. Z. Benzotriazole-driven graphene oxide encapsulation technique for one-component microcapsule systems with ultrahigh performance. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2025**, 64(1), 923–936.
- 107 Cheng, L.; Liu, C. B.; Wu, H.; Zhao, H. C.; Wang, L. P. Interfacial assembled mesoporous polydopamine nanoparticles reduced graphene oxide for high performance of waterborne epoxy-based anticorrosive coatings. *J. Colloid Interface Sci.*, **2022**, 606, 1572–1585.
- 108 Zeng, C.; Seino, H.; Ren, J.; Hatanaka, K.; Yoshie, N. Bio-based furan polymers with self-healing ability. *Macromolecules*, **2013**, 46(5), 1794–1802.
- 109 Nardeli, J. V.; Fugivara, C. S.; Taryba, M.; Montemor, M. F.; Benedetti, A. V. Self-healing ability based on hydrogen bonds in organic coatings for corrosion protection of AA1200. *Corros. Sci.*, **2020**, 177, 108984.
- 110 Lou, C. W.; Wang, Y.; Wang, Y. X.; Zhang, X. F.; Wang, Y. T.; Wang, X. M.; Ren, H. T.; Li, T. T.; Lin, J. H.; Shiu, B. C. Ultrahigh tough, self-healing copolymer elastomer crosslinked by reversible imine system. *Prog. Org. Coat.*, **2023**, 185, 107948.