

多功能智能响应防腐涂层研究进展

田家柱¹, 詹青青^{2*}, 黄俊², 吴厦², 杨九州², 宋凯强², 赵子鹏²,
刘正涛², 李立², 吴永鹏², 付扬帆²

(1.海装广州局, 广州 510715; 2.西南技术工程研究所, 重庆 400039)

摘要: 系统概述了兼具自预警与自修复功能的多功能智能响应防腐涂层的研究进展。首先分类阐述了智能涂层自预警和修复功能的实现机制, 对比分析了其技术优势与局限性。其次, 详细阐述了自预警涂层和自修复涂层的研究进展, 根据环境响应刺激类型, 对多功能智能响应涂层进行了分类, 展望了涂层的发展方向, 指出当前研究趋向于开发多重响应协同体系, 但仍需突破功能集成、环境适应性与成本等技术瓶颈, 推动解决智能涂层在海洋环境下的实际防腐需求。

关键词: 金属腐蚀; 海洋环境; 防腐; 自预警; 自修复; 多功能智能响应涂层

中图分类号: TG174

文献标志码: A

文章编号: 1672-9242(2025)05-0119-11

DOI: 10.7643/ issn.1672-9242.2025.05.016

Research Progress on Multifunctional Smart Responsive Anti-corrosion Coatings

TIAN Jiazhū¹, ZHAN Qingqing^{2*}, HUANG Jun², WU Xia², YANG Jiuzhou², SONG Kaiqiang²,
ZHAO Zipeng², LIU Zhengtao², LI Li², WU Yongpeng², FU Yangfan²

(1. Haizhuang Guangzhou Bureau, Guangzhou 510715, China; 2. Southwest Institute of Technology and Engineering, Chongqing 400039, China)

ABSTRACT: This paper systematically reviews recent research progress in multifunctional smart responsive coatings that integrate self-reporting and self-healing functions. First, the mechanisms underlying the self-reporting and self-healing function of intelligent coatings are categorized and analyzed, with their technical advantages and limitations compared. Subsequently, advancements in self-reporting and self-healing coatings are elaborated in detail. Multifunctional smart responsive coatings are classified based on types of environmental response stimuli, and their future development directions are prospected. The study highlights that current research trends focus on developing synergistic systems with multiple responses. Nevertheless, technical bottlenecks such as functional integration, environmental adaptability, and cost must be overcome to address the practical anti-corrosion needs of intelligent coatings in marine environments.

KEY WORDS: metal corrosion; marine environment; anti-corrosion; self-reporting; self-healing; multifunctional smart responsive coatings

海洋装备用金属材料在海洋环境下易受化学腐蚀、物理腐蚀和微生物腐蚀等多重作用, 引发金属腐

收稿日期: 2025-04-03; 修订日期: 2025-04-30

Received: 2025-04-03; Revised: 2025-04-30

引文格式: 田家柱, 詹青青, 黄俊, 等. 多功能智能响应防腐涂层研究进展[J]. 装备环境工程, 2025, 22(5): 119-129.

TIAN Jiazhū, ZHAN Qingqing, HUANG Jun, et al. Research Progress on Multifunctional Smart Responsive Anti-corrosion Coatings[J]. Equipment Environmental Engineering, 2025, 22(5): 119-129.

*通信作者 (Corresponding author)

蚀开裂等现象,最终导致材料失效,装备服役周期减小,并可能造成巨大的环境污染、经济损失和安全事故^[1-3]。因此,提升金属材料的耐蚀性能已成为关键课题。当前主流的防护手段包括阴极保护、添加缓蚀剂、表面涂层防护等技术,其中表面涂层防护具有普适性强、防护效果显著等特点^[4-6]。但表面涂层在实际使用过程中,容易发生老化龟裂,失去防护效果。为延长涂层防护时效,可以在涂层中加入缓蚀剂,增强涂层自我修复能力,进而提高涂层防护性能。然而这会引起2种后果,限制缓蚀剂的进一步应用。一是直接添加缓蚀剂后,由于缓蚀剂分布不均,将破坏涂层结构,加速金属腐蚀;二是缓蚀剂成分多为酚醛、咪唑类等,会对人类健康和环境产生不利影响^[7]。传统防护技术已无法满足钢铁在不同极端环境下的使用要求。近年来,智能防腐涂层技术通过赋予材料环境响应能力,实现了从“被动防护”到“主动防御”的转变^[8-9]。

第一代智能涂层主要聚焦单一功能实现,典型技术路线是将缓蚀剂封装于刺激响应型纳米载体内,例如微胶囊、无机纳米颗粒、纳米管、金属有机支架等^[10-12],从而在金属表面制备智能响应型防腐修复涂层。其核心机理在于刺激响应型纳米载体在外界环境因素(pH、腐蚀离子、温湿度、光等)的刺激下,不仅能够智能释放活性物质,还能避免缓蚀剂与涂层直接接触,从而维持涂层结构的均匀性和完整性,通过自我修复机制确保涂层的长期腐蚀防护性能^[13]。研究表明,单一修复涂层存在修复时效滞后等技术瓶颈。随着智能材料技术的发展,当前研究焦点已转向构建具备预警-修复双功能的新型智能涂层体系,通过多维度环境因素感知与动态响应机制提升防护效能^[14-15]。本文从涂层自预警、自修复功能实现机制等

维度解析技术瓶颈,聚焦预警与修复功能的协同机制,为开发具有多重环境适应性的新一代智能防腐涂层提供理论指导。

1 智能涂层自预警/修复功能实现机制

智能防腐涂层主要通过自预警、自修复多功能协同实现动态防护效能。自预警功能主要有3种实现机制,分别为腐蚀相关颜色预警类、腐蚀相关荧光预警类、机械损伤诱导预警类。自修复功能则通过2种机制恢复屏障功能,主要为内部自修复类和外部自修复类。下面系统介绍了典型指示剂体系应用及特点,并对比分析了常见自修复涂层的种类及特点。

1.1 自预警功能

自预警涂层能够在涂层损伤或金属腐蚀的早期阶段,通过内置的响应性物质(如荧光分子、颜色指示剂等)自主触发可见信号,如荧光、颜色变化等,实现实时监测与预警。自预警涂层主要有3种实现机制,如图1所示。

1) 腐蚀相关颜色预警类。在腐蚀过程中,局部pH变化(OH^- 、 H^+ 生成)或金属离子(Fe^{2+} 、 Al^{3+} 等)生成,触发荧光增强或猝灭,实现腐蚀早期监测。其中荧光分子有8-羟基喹啉、罗丹明衍生物等,该方法具有灵敏度高、适用性广、分辨率高等优点,但存在依赖外部设备、信号干扰、长期稳定性差等问题^[16-18]。

2) 腐蚀相关荧光预警类。利用pH敏感分子(如酚酞)或金属离子敏感分子(如菲罗啉)在腐蚀过程中发生颜色变化提供直观视觉预警。该方法具有直观易用、成本低等优势,但存在灵敏度低、对比度限制等问题,常见的指示剂及其应用见表1^[19-20]。

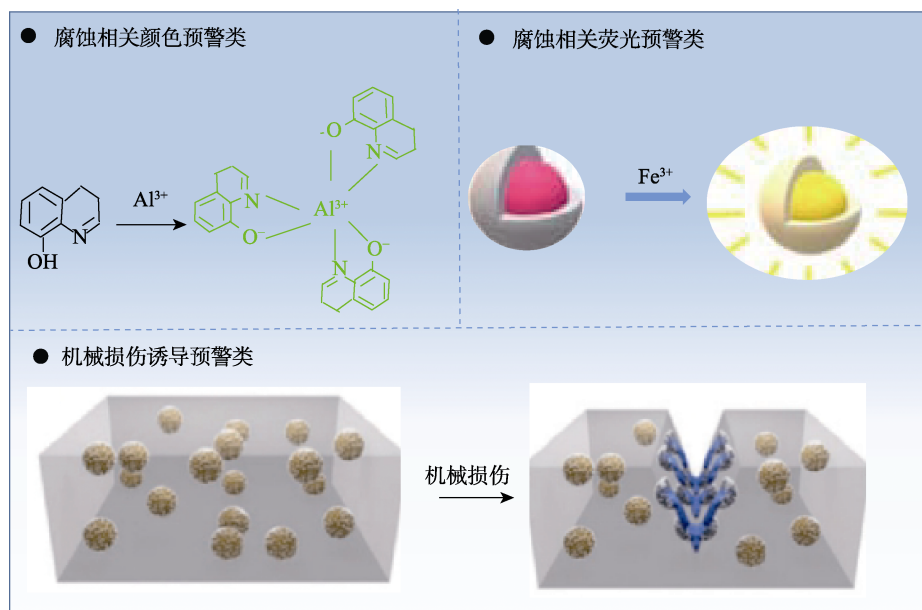


图1 智能涂层自预警功能实现示意图^[2]

Fig.1 Schematic diagram of self-reporting function mechanism strategy for intelligent coatings^[2]

表 1 常见的指示剂及其应用
Tab.1 Common indicators and their applications

颜色指示剂	纳米容器	涂层	基体	反应离子	颜色
1, 10-邻菲啰啉	硅纳米颗粒	环氧涂层	钢	Fe ²⁺	橙红色
酚酞	硅纳米颗粒、聚脲微胶囊	聚醚亚胺环氧涂层	镁	OH ⁻	粉色
香豆素	有机微球	环氧涂层	钢	OH ⁻	荧光色
8-羟基喹啉	有机微球	环氧涂层	铝	Al ³⁺	荧光色
罗丹明 B 衍生物	硅纳米胶囊	聚乙烯醇缩丁醛-聚乙烯醇-醋酸乙烯酯共聚物	钢	Fe ³⁺	荧光色

3) 机械损伤诱导预警类。通过机械损伤（如划痕、裂纹）导致微胶囊破裂，释放内部指示剂，如二氯荧光剂、结晶紫内酯等，触发荧光增强或显色反应标记损伤位置。该方法具有能够快速响应、直接标记损伤位置等特点，但仅能标记机械损伤，且存在信号持久性差等问题^[21-22]。

1.2 自修复功能

自修复涂层能够在受到环境刺激或机械损伤时，通过释放缓蚀剂、活性修复剂等方式自发修复损伤区域，恢复涂层的屏障功能，从而抑制金属基体的腐蚀。其核心在于结合被动防护与主动修复机制，显著提升涂层的耐久性。自修复涂层有 2 种修复机制，如图 2 所示。

1) 内部自修复类。通过动态重组涂层聚合物网络中的化学键实现修复，主要依赖材料自身的可逆化学反应^[24-26]。

2) 外部自修复类。在将缓蚀剂、修复剂等负载到填料表面、纳米容器等内，比如苯并三唑^[27-28]、巯基苯并噻唑等^[29-31]，在外界环境（如 pH、温度、光、机械应力等）的刺激下，释放缓蚀剂或修复剂，在破损部位形成保护膜，减缓腐蚀速率。

第 1 种方法具有不依赖外界环境的优点，常见的纳米容器有聚合物容器、玻璃纤维、介孔无机材料等，经过多次损伤修复仍能保持修复性能，但需要加入特定柔性链段，增加了工业成本。第 2 种是目前最常见且有效的机制，不需要人为干预，但由于无法及时补充修复剂、缓蚀剂，修复效率会随着服役时间的延长而逐渐减弱，常见自修复涂层种类及特点见表 2^[32-33]。

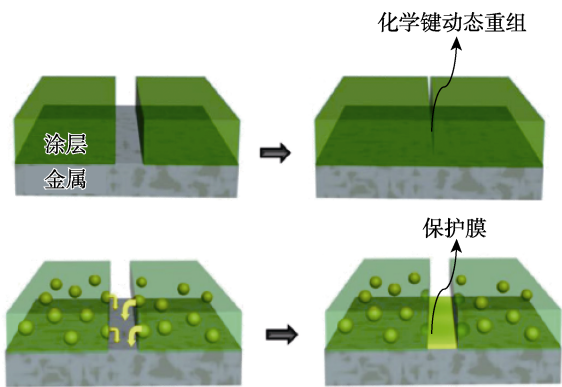


图 2 智能涂层自修复功能实现机制示意图^[23]
Fig.2 Schematic diagram of self-healing function implementation mechanism for intelligent coatings ^[23]

表 2 常见自修复涂层种类及特点
Tab.2 Types and characteristics of common self-healing coatings

涂层种类	纳米容器	制备方法	优点	缺点
外部自修复	有机微/纳米容器	原位聚合、界面聚合、溶胶凝胶法	制备工艺简单、材料种类多样	均匀性差、易引发机械缺陷
	无机微/纳米容器	离子交换法、共沉淀法	可控释放能力强	材料少、均匀性差
	微血管网络	电纺、3D 打印	能够实现多次修复、负载率高	制备工艺复杂、对材料性能要求高
内部自修复	—	缩聚反应、水热反应	能够实现多次修复	成本高

2 智能响应型涂层研究进展

智能防腐涂层体系通过自预警与自修复功能协同机制实现主动防护效能。国内外对于智能响应型涂层开展了大量科学研究，当前自预警涂层主要通过嵌入荧光探针、颜色指示剂等，利用腐蚀微环境变化（pH 值、离子浓度）触发光学信号变化等，实现早

期腐蚀定位监测。自修复涂层则基于动态化学键、载体释放机制等，通过温度、机械等刺激引发微胶囊/纳米容器破裂释放缓蚀剂。当前研究聚焦预警-修复功能协同设计，国内外开发了多种多功能智能响应防腐涂层，实现更精准损伤识别与修复触发，显著提升涂层的环境适应性与服役可靠性，为工程装备腐蚀防护提供创新解决方案。

2.1 自预警涂层

目前大多数智能响应型涂层的自预警功能主要通过将传统颜色预警类、荧光预警类指示剂等响应性物质，当涂层或金属基体发生腐蚀时，通过化学反应实现颜色或荧光变化，实现早期腐蚀预警。其中，传统荧光类指示剂由于团聚时易发生猝灭反应而被限制应用，由于聚集诱导发光材料的荧光增强特性，使其成为构建具有自预警功能的智能涂层体系时更具优势的光学材料。为进一步实现腐蚀早期准确预警，后续可开发成本更低、灵敏度更高的具有显色和聚集诱导发光的双重信号智能涂层。

通过功能化修饰金属离子/pH 双响应型荧光探针，构建自预警防腐涂层体系，实现腐蚀微区原位监测。Exbrayat 等^[34]开发了一种基于介孔二氧化硅纳米胶囊的自预警涂层，用于金属腐蚀早期检测。设计在纳米胶囊中封装荧光分子-罗丹明 B 衍生物，腐蚀发生后荧光分子释放，与腐蚀产生的 Fe^{3+} 结合，触发荧光增强效应。最终发现，在 304 不锈钢表面制备的涂层在 NaCl 溶液中发生腐蚀后，损伤区域出现了强荧光信号，证明实现了腐蚀定位。

金属腐蚀过程伴随局部 pH 值变化或金属离子生成，研究人员常利用颜色指示剂等实现自预警功能。Liu 等^[35]将腐蚀探针 1,10-菲啰啉 (Phen) 封装于介孔二氧化硅纳米颗粒，开发了一种自预警智能涂层。当金属腐蚀释放 Fe^{2+} 时，Phen 与之络合形成红色 Phen-Fe

复合物，通过显色反应和荧光猝灭双重信号实时指示腐蚀发生，灵敏度高，3 min 内显色。Wang 等^[36]将该涂层通过多孔核壳微球封装荧光探针（香豆素），当金属腐蚀引发局部 pH 升高时，微球响应性释放探针，6 h 内显荧光，自报告腐蚀位置，实现早期预警与防护双重功能。

在涂层材料合成领域，荧光分子发生团聚现象时，易出现荧光猝灭效应，这一特性制约了传统荧光材料的实际应用。相较于传统型荧光指示材料，聚集诱导发光材料 (AIEgens) 在聚集态下呈现出显著的荧光增强特性^[37-38]。Robb 等^[39]基于聚集诱导发光机制，利用四苯基乙烯 (TPE) 作为荧光指示剂，封装于核壳微胶囊中，嵌入聚合物基体。当材料发生机械损伤后，微胶囊破裂并释放 TPE 溶液，溶剂蒸发后，AIE 分子因聚集限制分子内运动，从非辐射能量耗散转为高效发光。此过程无需化学反应，仅依赖物理状态变化，荧光信号与损伤区域精确对应，灵敏度高，可检测 2 μm 以下的损伤。含 10% (质量分数) TPE 微胶囊的多种透明涂层被划伤后，在损伤区域均呈现显著蓝色荧光，且荧光信号严格局限于划痕处，如图 3a 所示。所有材料机械损伤处均呈蓝色 (如图 3b 所示)，说明了该机制在多种聚合物材料中损伤检测的通用性。通过此方法设计涂层缺陷最低检测限为 2 μm ，实现了微米级损伤可视化，验证了机械响应预警的高灵敏度与快速响应，如图 3c 所示。

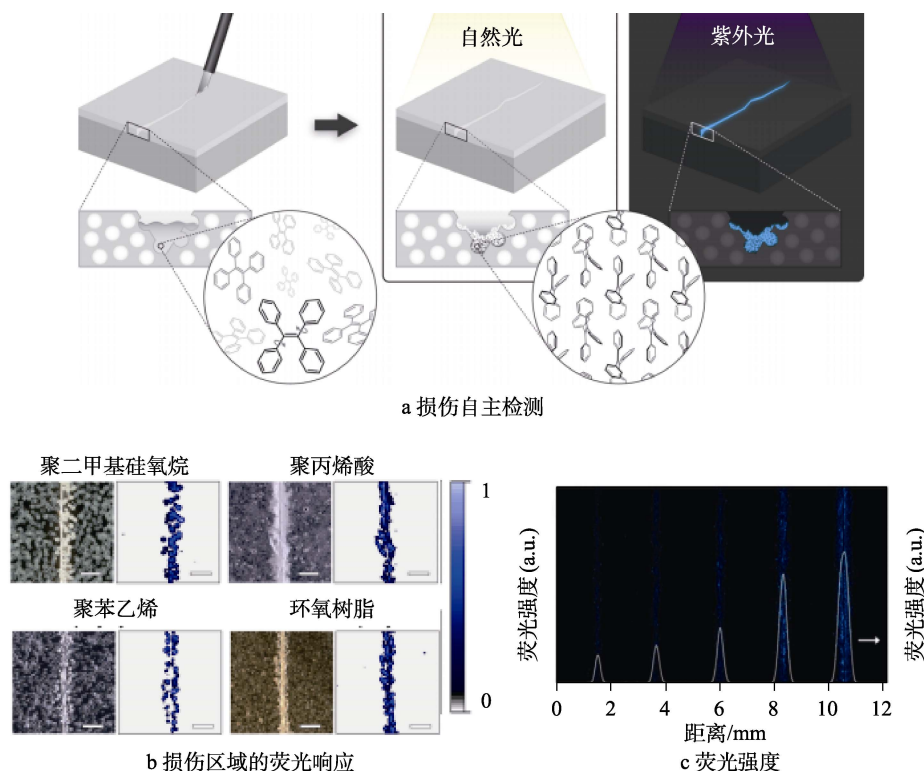


图3 利用 AIE 机制实现涂层腐蚀预警^[39]

Fig.3 Corrosion warning on coatings enabled by AIE mechanism^[39]: a) autonomous damage detection; b) fluorescence response at damaged regions; c) fluorescence intensity

2.2 自修复涂层

基于作用机制差异, 当前已成功开发出外部自修复和内部自修复 2 种类型的自修复材料体系。外部自修复涂层主要是在纳米容器等内封装缓蚀剂, 在外界腐蚀环境的刺激下, 释放单个/多个活性物质, 与金属离子发生化学反应, 形成保护膜, 延缓腐蚀速率。其中, 微血管网络即使经过多次损伤, 仍能维持稳定修复性能, 但因其成本高而未广泛应用。内部自修复能够实现多次修复, 修复效率高。后续需进一步开发环保、经济、多响应的涂层, 提升修复时效性, 同时通过结合外部修复(纳米容器、微血管)和内部修复(动态氢键重组)机制, 设计多重修复涂层, 实现多次修复, 提高修复效率。

Li 等^[40]采用聚多巴胺(PDA)修饰六方氮化硼片, 通过原位生长 Zn-MOF-74 形成 PN-Zn-MOF-74 复合纳米容器, 嵌入水性环氧涂层中。局部腐蚀微环境释放的 Fe^{3+} 和 H^+ 与 Zn-MOF-74 发生阳离子交换, 破坏 MOF 结构, 并释放 Zn^{2+} 和 PDA, Zn^{2+} 与 OH^- 生

成 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 保护层, PDA 通过螯合作用覆盖金属表面。电化学阻抗谱测试显示, 72 h 后, 涂层的阻抗值达 $2.20 \times 10^5 \Omega \cdot \text{cm}^2$, 504 h 时仍保持在 $4.91 \times 10^9 \Omega \cdot \text{cm}^2$, 较空白涂层提升 2 个数量级, 同时腐蚀产物减少, 屏障效应显著。Yang 等^[41]在环氧涂层中嵌入以环氧大豆油(ESO)为核心材料的聚合物微胶囊, 当涂层受损时, 紫外线触发微胶囊壳层的光化学反应, 释放 ESO, 并引发光聚合反应, 形成致密保护膜覆盖裂纹区域。同时, 由于微胶囊表面具有类荷叶超疏水结构, 接触角大于 150° , 有效延缓了腐蚀介质的渗透。

Toohey 等^[42]通过生成对抗网络模拟微血管网络, 结合流体动力学仿真与 ML 模型, 优化了微血管网络的打印路径和修复剂填充策略, 确保涂层受损时快速释放缓蚀剂。通过使用毛细微管负载双环戊树脂, 在表面沉积了自愈环氧树脂涂层, 模拟生物血管系统的主动修复机制, 如图 4 所示。当涂层中催化剂的质量分数为 10% 时, 三维网络支持 7 次以上修复循环, 远超微胶囊单次修复限制, 修复后断裂韧性恢复率接近原始涂层的 90%, 显著优于传统方法。

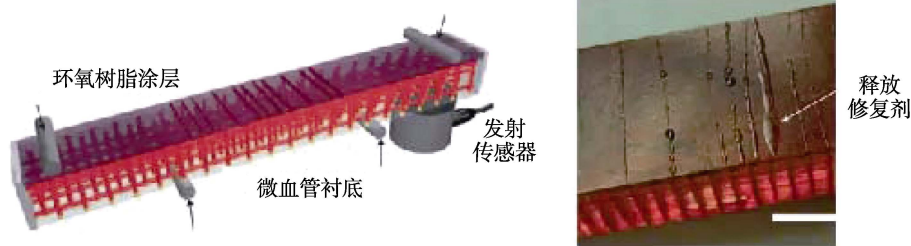


图 4 三维微血管网络涂层的结构设计与修复剂释放^[42]

Fig.4 Structural design and healing agent release in 3D microvascular network coatings^[42]

Mo 等^[43]开发了一种基于动态环氧聚亚胺网络的自修复涂层材料。通过后交联策略构建动态环氧聚亚胺网络, 在外界环境刺激下(如温度变化), 利用亚胺键的动态交换性, 触发分子链重排修复损伤, 维持防腐性能。具体如图 5 所示, 通过线性聚亚胺(由对苯二甲醛、二乙烯三胺和聚醚胺合成)引入未反应仲胺基团, 随后与双酚 A 型环氧树脂交联, 形成动态共价网络(C-PI), 兼具强度与动态性。通过溶液浇铸法在钢材表面形成涂层, 其中 30% C-PI 涂层在 90°C 下 1 h 后, 裂纹自修复效率达 86.28%。电化学测试表明, C-PI 涂层在 3.5% NaCl 溶液中表现出优异的抗腐蚀性, 低频阻抗模量显著高于普通环氧树脂, 且划痕后仍维持腐蚀电位稳定, 该材料为智能防腐涂层提供了新思路。

2.3 自预警/修复双功能涂层

自预警/自修复双功能智能响应涂层是一种具有腐蚀预警与损伤修复双功能的先进防护技术, 结合化学、光热、机械等多重刺激响应与自主修复机制, 实

现更精准的损伤识别与修复触发。根据环境响应刺激类型, 可分为化学响应型、多种刺激响应型、刺激预警/自主修复响应型。其中, 化学响应型、刺激预警/自主修复响应型是指在单一腐蚀化学环境刺激下完成预警和修复, 多重刺激响应型需要依赖不同环境刺激, 未来智能涂层设计需要向多响应(pH、光、温度等)方向发展, 提升预警灵敏度及修复时效性。

2.3.1 化学响应型

化学响应型主要是指在腐蚀电化学环境下, 依靠 pH 变化/金属离子刺激响应, 通过纳米容器协同释放修复剂和预警信号。华中科技大学研究团队^[44]通过对纳米填料进行表面改性、负载缓蚀剂, 开发了新型智能响应的多功能涂层, 能够实现涂层损伤和金属腐蚀预警, 同时能够实现自主修复。通过无溶剂热法在环氧涂层中加入对 pH 有响应的锆基金属有机框架/碳点复合材料(Zr-MOF@CDs), 当涂层发生轻微损伤时, 该部位显示蓝色荧光, 当涂层损伤至碳钢基体时, pH 变大, Zr-MOF@CDs 的荧光变成黄色, 实现预警

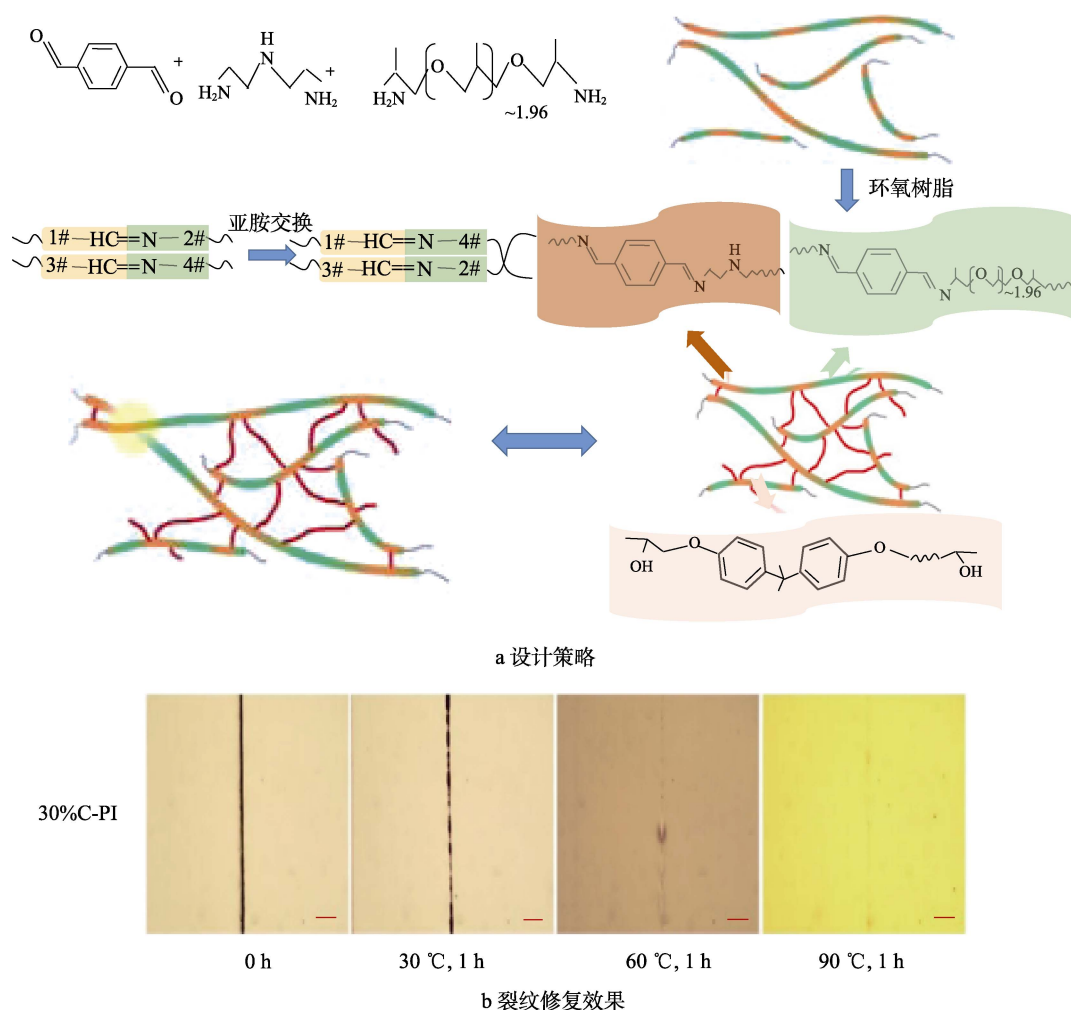


图 5 基于动态环氧聚亚胺网络的自修复涂层材料^[43]
Fig.5 Self-healing coating material based on dynamic epoxy-polyimine network^[43].
a) design strategy; b) crack healing performance

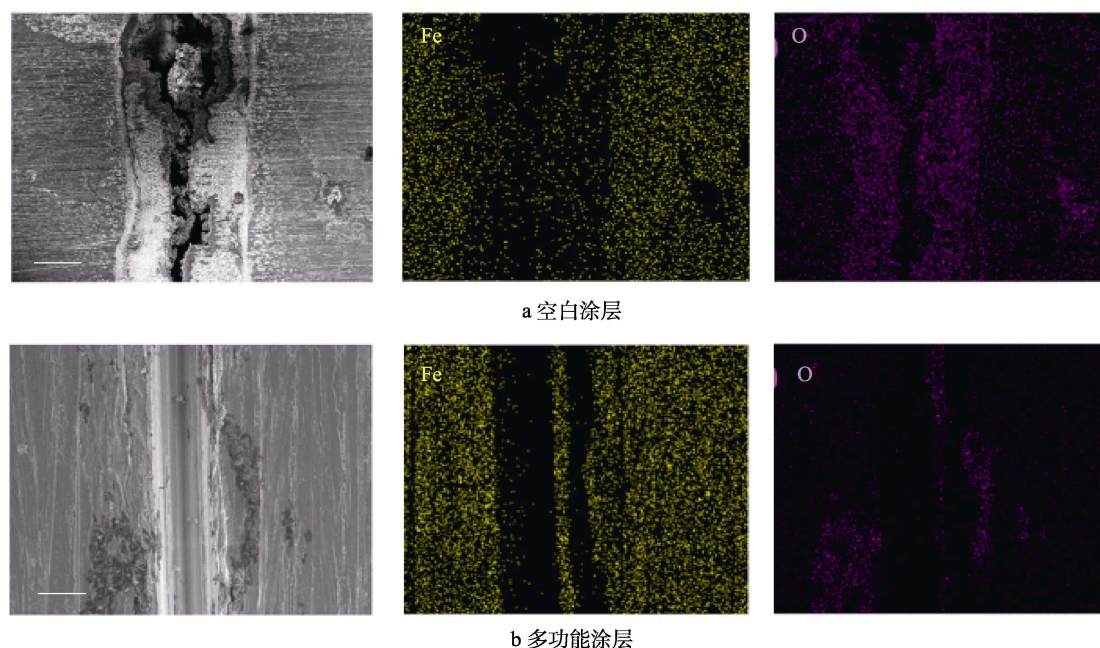
功能。此外，纳米填料中封装的 MBI 缓蚀剂，在腐蚀过程中释放，形成保护膜，实现金属腐蚀自修复。通过对比 Zr-MOF@CDs/EP 和 Zr-MOF@CDs@MBI/EP 涂层浸泡试验结果发现，随浸泡时间加长，损伤部位荧光颜色由蓝色变为黄色，且加入 MBI 缓蚀剂的涂层在 6 h 仍为蓝色。采用 EIS 测试进一步测试，Zr-MOF@CDs@MBI/EP 的阻抗远高于环氧涂层和单预警涂层，表现出良好的修复能力和防腐性能。

Li 等^[45]采用光聚合法制备了负载 8-羟基喹啉 (8-HQ) 的多孔微球 (8-HQ@pTMPTA)，微球通过 TMPTA 单体的 UV 聚合形成多孔结构。该涂层主要依靠 8-HQ 实现预警和修复，在涂层发生腐蚀时，多孔微球释放 8-HQ，与 Al^{3+} 络合，4 h 内产生荧光，实现原位腐蚀的实时诊断。同时，修复功能依托于 8-HQ 的双重功能，通过螯合金属离子，形成保护膜吸附于金属表面，实现自修复，降低腐蚀速率。通过盐雾测试发现，微球质量分数为 7.5% 的涂层在 35 d 后，阻抗值维持在 $1.05 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}^2$ ，显著降低了腐蚀速率，实现了实时预警与长效防护，综合提升了防腐性能。

Wang 等^[46]通过将负载单宁酸 (TA) 的介孔二氧化硅纳米容器 (MSN-TA) 嵌入环氧树脂中，设计了一种多功能涂层。采用一步法合成 MSN-TA，通过 TEOS 水解在碱性条件下包覆 TA，随后将纳米容器均匀分散于环氧基体中固化。涂层受损时，释放的 TA 与 Fe^{3+} 反应，生成黑色螯合物，盐雾试验 5 h 后，划痕明显变黑，实现即时腐蚀预警，同时螯合物形成保护层，抑制腐蚀扩展。含 5% MSN-TA 的涂层在浸泡 28 d 后，阻抗模量仍保持在 $4.0 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}^2$ ，而未添加 MSN-TA 的涂层，降至 $1.0 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 。修复后划痕处腐蚀产物减少，Fe 信号增加，O 信号减少，验证了涂层自修复性能，如图 6 所示。该设计通过纳米容器的双重功能，实现了涂层长效防腐、即时预警与自修复的高效协同，为智能防护涂层提供了新策略。

2.3.2 多种刺激响应型

化学/机械双响应功能涂层主要是指在化学、机械环境响应下，分别实现预警和修复功能的涂层。其中，自预警功能主要通过金属腐蚀过程中 pH 变化/生

图 6 空白涂层与多功能涂层的宏观腐蚀形貌与 EDS 形貌^[46]Fig.6 Macro corrosion morphology and EDS analysis of blank coating vs. multifunctional coating^[46]:

a) blank coating; b) multifunctional coating

成离子反应引起颜色变化实现, 自修复功能主要是在机械作用下释放缓修复剂等实现。Sun 等^[47]通过乳化-聚合两步法合成了尿素-甲醛微胶囊 (UF@PE), 核内封装酚酞和环氧树脂, 形成核壳结构, 嵌入聚脲树脂, 涂覆于 AZ31 镁合金表面。当涂层出现机械损伤时, 镁合金发生腐蚀反应, 局部 pH 升高, 微胶囊释放酚酞, 酚酞在腐蚀碱性环境下显粉红色, 显示膜层破损。同时, 在机械损伤下, 微胶囊破裂并释放环氧树脂, 在毛细作用下, 填充损伤区域, 形成物理屏障, 阻断腐蚀介质的渗透。电化学测试结果表明, 涂层低频阻抗在 115 d 后达 $5.73 \times 10^{10} \Omega \cdot \text{cm}^2$, 是纯涂层的 21 倍, 盐雾腐蚀面积减少 90%。该设计通过微胶囊双重响应机制, 实现了快速预警与长效防护, 为镁合金防腐提供了创新方案。

化学/光热双响应功能涂层主要在化学、光热环境响应下, 分别实现预警和修复功能。其中, 自预警功能主要通过金属腐蚀过程的 pH 变化/生成离子反应引起颜色变化实现, 自修复功能主要是在光热作用下释放缓蚀剂形成保护膜等实现。Zhang 等^[48]通过光聚合和乳液模板法一步制备了多孔 PANI 微球, 负载 8-羟基喹啉 (8-HQ) 响应型腐蚀探针, 当涂层受损或腐蚀引发局部 pH 下降时, PANI 质子化释放 8-HQ, 其与腐蚀产生的 Al^{3+} 结合, 生成荧光复合物 (发射波长 525 nm), 通过荧光显影实时定位腐蚀区域。同时, PANI 具有近红外光热效应, 吸收光能转化为热能, 使涂层温度升至玻璃化转变温度以上, 触发树脂链段运动闭合裂纹。实验表明, 含 10% 微球的涂层在近红外光下照射 10 s 后, 20 μm 裂纹几乎完全闭合,

光热自修复效率达 83.56%。此外, PANI 兼具缓蚀功能, 通过促进钝化膜形成增强防护, 多机制协同实现智能防护。涂层在 NaCl 溶液中浸泡 35 d 后, 阻抗保持在 $1.26 \times 10^9 \Omega \cdot \text{cm}$, 较纯树脂高 3 个数量级, 盐雾测试 500 h 无腐蚀。Cheng 等^[49]将 1,10-菲咯啉-5-氨基负载在聚多巴胺修饰的 GO 纳米片上, 并与热响应自修复特性的聚合物结合在一起。结果表明, 基于 GO 和聚多巴胺的光热特性, 复合涂层在近红外辐射下表现出快速的裂纹闭合行为。此外, Phen-Fe 复合物表现出清晰的荧光猝灭, 预警早期腐蚀现象。Manabe 等^[50]将 MXene 与聚乙二醇-单宁酸结合 (ZIF-7@PEG-TA), 通过近红外光控释放缓蚀剂, 10 min 内显黑色预警。Yang 等^[51]开发的 HP/MB 生物基聚合物通过光热驱动 Schiff 碱网络重组, 在 140 $^{\circ}\text{C}$ 下 4 min 内完成自修复, 并利用 Fe^{3+} 荧光灭活实现预警。

2.3.3 刺激预警/自主修复响应涂层

化学/自主双响应功能涂层的预警和修复功能主要通过针对不同环境下的响应实现, 其中自预警功能主要通过金属腐蚀过程 pH 变化/生成离子反应引起颜色变化实现, 自修复功能主要是在涂层破损处氢键动态重组等实现。Liu 等^[52]将腐蚀探针 (Phen) 接枝到聚氨酯主链中, 实现了预警功能。当涂层破损引发钢铁腐蚀时, 释放的 Fe^{2+} 与 Phen 形成红色 Phen-Fe 复合物, 通过肉眼可见的显色和荧光猝灭实时报告腐蚀发生。修复机理基于动态氢键, 聚合物链中的多重氢键在受损后断裂, 通过链段的流动性在室温或低温下重新键合, 使裂纹闭合。氢键的可逆性赋予涂层自主修复能力, 在盐水、-20 $^{\circ}\text{C}$ 等苛刻条件下, 仍能恢

复 88% 的力学性能。两者协同作用,实现腐蚀即时定位与损伤快速自愈,提升了金属的防护寿命。

机械/自主双响应功能涂层的自预警功能主要通过力致变色实现,自修复功能主要是通过涂层破损处氢键的动态重组等实现。Song 等^[53]将螺吡喃机械响应基团嵌入聚四氢呋喃(PTHF)主链,构建了兼具机械变色和自预警的本征材料。其机理包含双重响应机制:力致变色源于机械应力触发螺吡喃开环异构化,引发显色反应,损伤部位通过颜色变化实现可视

化预警;自修复依赖于动态共价键与氢键网络的协同作用——外力消除后,螺吡喃闭环恢复原结构,同时聚合物链段运动促进分子扩散重组,动态氢键作为物理交联点辅助应力耗散,二者协同实现裂纹界面高效愈合。实验表明,拉伸至 2 500% 应变时,材料从黄色变为深紫色,紫外光谱显示,576 nm 处的吸收峰显著增强,如图 7a 所示。划痕在 50 °C 下 10 min 基本愈合,如图 7b 所示。该设计为智能涂层提供了一体化解决方案。

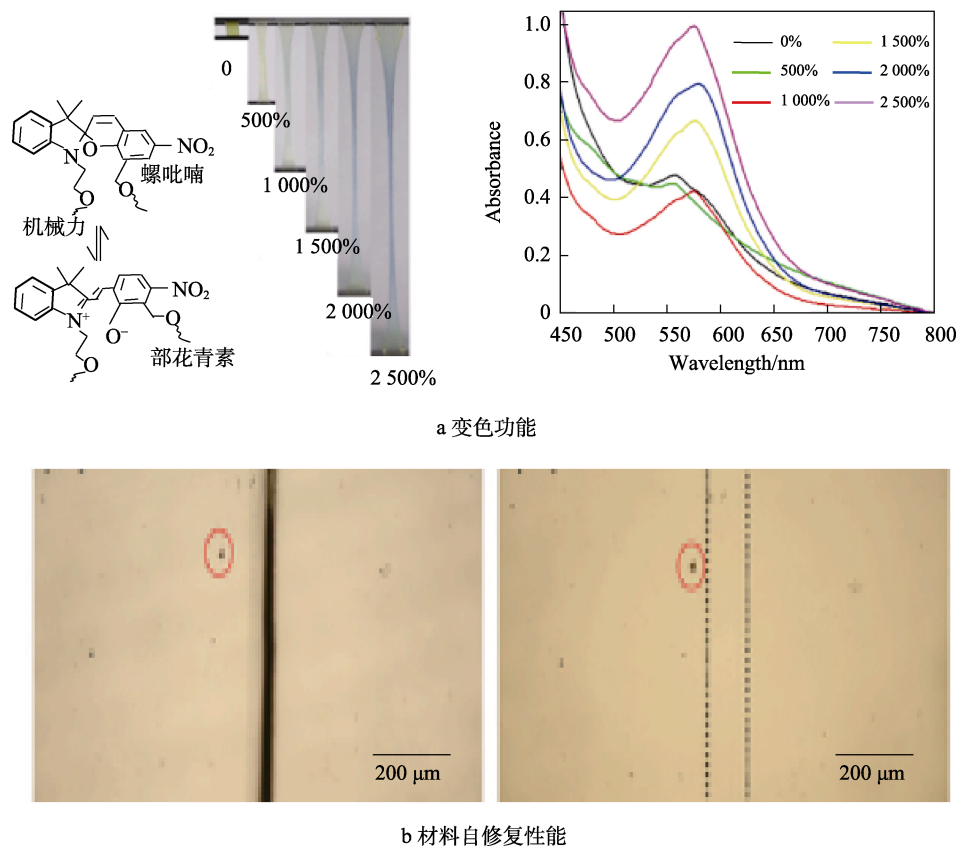


图 7 可修复机械变色聚合物性能^[53]

Fig.7 Performance of mechanochromic self-healing polymer^[53]:
a) stress-responsive chromic behavior; b) self-healing performance

3 总结与展望

智能防腐涂层技术正经历从单一功能向多重功能的变革,传统单一功能的涂层体系已很难满足复杂腐蚀环境下的工况需求,技术路径将聚焦于“材料-结构-功能-数据”深度融合的多重响应协同体系,推进腐蚀防护模式从“被动防腐”到“主动防护”转变,但仍需解决涂层长效服役稳定性、多功能集成兼容性、复杂环境适应性、规模化生产成本等问题。未来需通过跨学科创新推动涂层向智能化、绿色化发展,满足海洋环境下的实际防腐需求。

1) 多功能涂层中荧光信号干扰修复剂的释放、动态化学键的修复过程影响预警灵敏度,需进一步优

化自预警和自修复机制的兼容性。

2) 为提升工程适用性,需进一步开发广谱环境响应型多功能指示剂,优化微胶囊封装技术,开发环保经济型修复剂。

3) 建立完善的评价体系。现有评价体系多局限于实验室短期性能评估,亟需建立涵盖海洋大气区、飞溅区等典型腐蚀场景的长周期暴露试验标准及加速老化评估方法。

4) 充分利用人工智能技术,通过数据驱动加速智能防腐涂层的设计与优化。通过机器学习算法筛选缓蚀剂分子构效关系,优化微胶囊分布和动态化学键响应阈值,指导制备工艺,从而调控纳米结构。构建涂层服役寿命预测模型,预测涂层寿命与腐蚀风险。

结合传感器数据,实现异常预警和修复决策,推动涂层向“感知-决策-执行”一体化方向发展,突破数据稀缺与跨尺度建模的瓶颈。

参考文献:

- [1] CHEN C, YU M, TONG J X, et al. A Review of Fluorescence Based Corrosion Detection of Metals[J]. *Corrosion Communications*, 2022, 6: 1-15.
- [2] MA L W, REN C H, WANG J K, et al. Self-Reporting Coatings for Autonomous Detection of Coating Damage and Metal Corrosion: A Review[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 421: 127854.
- [3] 侯保荣, 路东柱. 我国腐蚀成本及其防控策略[J]. *中国科学院院刊*, 2018, 33(6): 601-609.
HOU B R, LU D Z. Corrosion Cost and Preventive Strategies in China[J]. *Bulletin of Chinese Academy of Sciences*, 2018, 33(6): 601-609.
- [4] CHEN D, SUN J X. Investigation of ZnCoP Coating Electrodeposited on Q235B Steel and Its Corrosion Resistance in Simulated Acid Rain Solution[J]. *International Journal of Electrochemical Science*, 2023, 18(3): 100017.
- [5] PETROVA L G, DEMIN P. Surface Modification Techniques for Steel Components Working in Wear and Corrosion Conditions[J]. *Key Engineering Materials*, 2022, 909: 108-114.
- [6] CHEN Y S, HU Y, DING C, et al. The Corrosion Behaviors of Carbon Steel under the Effect of AC and Imidazoline Quaternary Ammonium Salt Corrosion Inhibitor[J]. *International Journal of Electrochemical Science*, 2023, 18(6): 100143.
- [7] DE ARAÚJO MACEDO R G M, DO NASCIMENTO MARQUES N, TONHOLO J, et al. Water-Soluble Carboxymethylchitosan Used as Corrosion Inhibitor for Carbon Steel in Saline Medium[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2019, 205: 371-376.
- [8] 刘成宝. 环境适应型智能防腐涂层设计制备及修复预警特性研究[D]. 宁波: 中国科学院大学(中国科学院宁波材料技术与工程研究所), 2021.
LIU C B. Study on Design, Preparation and Early Warning Characteristics of Environmentally Adaptive Intelligent Anti-Corrosion Coating[D]. Ningbo: Ningbo Institute of Material Technology, Chinese Academy of Sciences, 2021.
- [9] 傅佳俊. 刺激响应型智能纳米容器的制备及其在防腐涂层中的应用[D]. 南京: 南京理工大学, 2019.
FU J J. Preparation of Stimulation-Responsive Intelligent Nanocontainer and Its Application in Anticorrosive Coatings[D]. Nanjing: Nanjing University of Science and Technology, 2019.
- [10] CHENG M, LYU Q, SHAN B L, et al. Inhibitor-Self-Gated Stimuli-Responsive Anticorrosion System Based on Π - π Stacking[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 400: 125917.
- [11] 周洋. 多重刺激响应智能防腐涂层的制备及其性能研究[D]. 上海: 上海师范大学, 2021.
ZHOU Y. Preparation and Properties of Intelligent Anticorrosion Coatings with Multiple Stimulation Responses[D]. Shanghai: Shanghai Normal University, 2021.
- [12] 李博雯. 三种智能有机防腐涂层的研制及相关机制研究[D]. 合肥: 中国科学技术大学, 2023.
LI B W. Design and Fabrication of the Three Kinds of Smart Corrosion Protective Organic Coatings and Their Relevant Mechanisms[D]. Hefei: University of Science and Technology of China, 2023.
- [13] WANG H R, ZHOU Q X. Evaluation and Failure Analysis of Linseed Oil Encapsulated Self-Healing Anticorrosive Coating[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2018, 118: 108-115.
- [14] HU Y F, CAO X K, MA X Z, et al. A Bifunctional Epoxy Coating Doped by Cerium (III)-8-Hydroxyquinoline: Early Self-Reporting and Stimuli-Responsive Inhibition on Corrosion of Al Substrate[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2023, 182: 107616.
- [15] 孙迎翔, 柯燕飞, 吴杨敏. 海洋环境智能防腐涂层: 结构设计与响应机制[J]. *涂料工业*, 2024, 54(9): 77-84.
SUN Y X, KE Y F, WU Y M. Intelligent Anti-corrosion Coating for Marine Environments: Structural Design and Response Mechanism[J]. *Paints & Coatings Industry*, 2024, 54(9): 77-84.
- [16] HU M H, PEIL S, XING Y W, et al. Monitoring Crack Appearance and Healing in Coatings with Damage Self-Reporting Nanocapsules[J]. *Materials Horizons*, 2018, 5(1): 51-58.
- [17] WANG H, FAN Y, TIAN L M, et al. Colorimetric/Fluorescent Dual Channel Sensitive Coating for Early Detection of Copper Alloy Corrosion[J]. *Materials Letters*, 2020, 265: 127419.
- [18] 马菱薇, 杨雪婷, 郑凯宁. 基于单宁酸负载的自预警-自修复双重功能防腐涂层[J]. *材料开发与应用*, 2024, 39 (2): 95-105.
MA L W, YANG X T, ZHENG K N. Self-Reporting and Self-Healing Dual Functional Anticorrosive Coating Based on Tannic Acid Additives[J]. *Development and Application of Materials*, 2024, 39(2): 95-105.
- [19] GALVÃO T L P, SOUSA I, WILHELM M, et al. Improving the Functionality and Performance of AA2024 Corrosion Sensing Coatings with Nanocontainers[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 341: 526-538.
- [20] 吕静. 基于 LDHs 和 ZEO 负载 RBA 荧光剂体系的腐蚀预警智能涂层构建与机制研究[D]. 山东: 烟台大学, 2022.
LYU J. Construction and Mechanism of Corrosion Warning Intelligent Coating Based on LDHs And ZEO Loaded RBA Fluorescent Agent System[D]. Shandong: Yantai University, 2022.
- [21] YAO W H, LIANG W, HUANG G S, et al. Superhy-

- drophobic Coatings for Corrosion Protection of Magnesium Alloys[J]. *Journal of Materials Science & Technology*, 2020, 52: 100-118.
- [22] ZHENG X, WANG Q, LI Y, et al. Fabrication of Self-Reactive Microcapsules as Color Visual Sensing for Damage Reporting[J]. *Journal of Materials Science*, 2020, 55(21): 8861-8867.
- [23] 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.
- [24] NEVEJANS S, BALLARD N, FERNÁNDEZ M, et al. The Challenges of Obtaining Mechanical Strength in Self-Healing Polymers Containing Dynamic Covalent Bonds[J]. *Polymer*, 2019, 179: 121670.
- [25] MONTANO V, WEMPE M M B, DOES S M H, et al. Controlling Healing and Toughness in Polyurethanes by Branch-Mediated Tube Dilation[J]. *Macromolecules*, 2019, 52(21): 8067-8078.
- [26] CHUO T W, LIU Y L. Furan-Functionalized Aniline Trimer Based Self-Healing Polymers Exhibiting High Efficiency of Anticorrosion[J]. *Polymer*, 2017, 125: 227-233.
- [27] WANG J X, YI D Q, PENG X J, et al. The Hydrophobically Modified Cellulose-Based Aerogel Loaded with BTA Enhances the Anticorrosion and Active Self-Healing Properties of Epoxy Coating[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2022, 653: 129835.
- [28] JIN Z Y, ZHAO Z L, ZHAO T, et al. One-Step Preparation of Inhibitor-Loaded Nanocontainers and Their Application in Self-Healing Coatings[J]. *Corrosion Communications*, 2021, 2: 63-71.
- [29] WANG J K, WU S H, MA L W, et al. Corrosion Resistant Coating with Passive Protection and Self-Healing Property Based on Fe_3O_4 -MBT Nanoparticles[J]. *Corrosion Communications*, 2022, 7: 1-11.
- [30] WANG M, LIU X, WANG J H, et al. Preparation, Corrosion Resistance and Self-Healing Behavior of Cu-MBT@HNTS/Epoxy Coating[J]. *Reactive and Functional Polymers*, 2021, 160: 104826.
- [31] DONG Y H, LI S Y, ZHOU Q. Self-Healing Capability of Inhibitor-Encapsulating Polyvinyl Alcohol/Polyvinylidene Fluoride Coaxial Nanofibers Loaded in Epoxy Resin Coatings[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2018, 120: 49-57.
- [32] FAN W J, ZHANG Y, LI W H, et al. Multi-Level Self-Healing Ability of Shape Memory Polyurethane Coating with Microcapsules by Induction Heating[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 368: 1033-1044.
- [33] JIN Z Y, LIU H X, WANG Z, et al. Enhancement of Anticorrosion and Antibiofouling Performance of Self-Healing Epoxy Coating Using Nano-Hydrotalcite Materials and Bifunctional Biocide Sodium Pyrithione[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2022, 172: 107121.
- [34] EXBRAYAT L, SALALUK S, UEBEL M, et al. Nanosensors for Monitoring Early Stages of Metallic Corrosion[J]. *ACS Applied Nano Materials*, 2019, 2(2): 812-818.
- [35] LIU C B, JIN Z Y, CHENG L, et al. Synthesis of Nanosensors for Autonomous Warning of Damage and Self-Repairing in Polymeric Coatings[J]. *Nanoscale*, 2020, 12(5): 3194-3204.
- [36] WANG J P, WANG J K, ZHOU Q, et al. Adaptive Polymeric Coatings with Self-Reporting and Self-Healing Dual Functions from Porous Core-Shell Nanostructures[J]. *Macromolecular Materials and Engineering*, 2018, 303(4): 1700616.
- [37] LU X C, LI W L, SOTTOS N R, et al. Autonomous Damage Detection in Multilayered Coatings via Integrated Aggregation-Induced Emission Luminogens[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2018, 10(47): 40361-40365.
- [38] LI K T, LIN P Y, LU P C. Aggregation-Induced Emission for Visualization in Materials Science[J]. *Chemistry—An Asian Journal*, 2019, 14(6): 715-729.
- [39] ROBB M J, LI W L, GERGELY R C R, et al. A Robust Damage-Reporting Strategy for Polymeric Materials Enabled by Aggregation-Induced Emission[J]. *ACS Central Science*, 2016, 2(9): 598-603.
- [40] LI X L, GONG B, JIN Y J, et al. Intelligent Water-Borne Coatings with Self-Reporting, Self-Healing, and Robust Barrier Performance for the Active Corrosion Protection of Q235 Steels[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2024, 189: 108366.
- [41] SUN Y, YUAN S C, BAI Z H, et al. A Unique Anti-Corrosion Composite Coating with CO_2 Gas Barrier and Acid Resistance Suitable for CCUS Environment[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 472: 144879.
- [42] TOOHEY K S, SOTTOS N R, LEWIS J A, et al. Self-Healing Materials with Microvascular networks[J]. *Nature Materials*, 2007, 6: 581-585.
- [43] MO R B, HU J, HUANG H W, et al. Tunable, Self-Healing and Corrosion Inhibiting Dynamic Epoxy-Polyimine Network Built by Post-Crosslinking[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2019, 7(7): 3031-3038.
- [44] 范德红. 响应性荧光 MOFs 纳米填料添加型智能防腐涂层[D]. 武汉: 华中科技大学, 2023.
FAN D H. Responsive Fluorescent MOFs Nano-Filler Additive Intelligent Anticorrosion Coating[D]. Wuhan: Huazhong University of Science and Technology, 2023.
- [45] 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.
- [46] WANG J K, TAN W M, YANG H, et al. Towards Weathering and Corrosion Resistant, Self-Warning and Self-Healing Epoxy Coatings with Tannic Acid Loaded Nanocontainers[J]. *NPJ Materials Degradation*, 2023, 7: 39.
- [47] SUN C, LIU C B, WANG Y Y, et al. Corrosion Sensing and Self-Healing Composite Coatings on Magnesium Alloy AZ31 Enabled by Stimuli-Responsive Microcapsules Loaded with Phenolphthalein and Epoxy Resin[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2024, 186: 108043.
- [48] 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]. *Applied Materials & Interfaces*, 2024, 16: 1461-1473.
- [49] CHENG L, LIU C B, ZHAO H C, et al. Photothermal-Triggered Shape Memory Coatings with Active Repairing and Corrosion Sensing Properties[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2021, 9(39): 22509-22521.
- [50] MANABE K, NORIKANE Y. Graphene Composite Self-Healing Antifog/Frost-Resist Transparent Coatings with Zwitter-Wettability[J]. *Surfaces and Interfaces*, 2023, 42: 103363.
- [51] YANG S H, HUANG Y X, LI P S, et al. Tannin-Based Modified Graphene Oxide Anti-Corrosion Composite Coating with Favourable Corrosion Inhibition, Self-Healing and Photothermal Conversion Properties[J]. *Corrosion Science*, 2024, 231: 111956.
- [52] LIU C B, WU H, QIANG Y J, et al. Design of Smart Protective Coatings with Autonomous Self-Healing and Early Corrosion Reporting Properties[J]. *Corrosion Science*, 2021, 184: 109355.
- [53] SONG X K, SONG Y, CUI X R, et al. Intrinsic Healable Mechanochromic Materials *via* Incorporation of Spiropyran Mechanophore into Polymer Main Chain[J]. *Polymer*, 2022, 250: 124878.