

微胶囊技术在防腐涂层领域的应用

李 爽 张双红* 杨 波 黄国家 郭华超

(广州特种承压设备检测研究院,广东省质量监督石墨烯及功能产品检验站,广州 510663)

摘 要 填充防腐微胶囊的涂层在遭到外力产生裂纹后,可在某种刺激下或者自发恢复其原来的防腐蚀能力,同时对裂纹有一定的修复作用,是一种新兴的智能防护材料。根据合成防腐微胶囊壁材的不同对合成的微胶囊进行综述,包括聚合物壁防腐微胶囊、无机纳米容器和有机无机杂化壁微胶囊,并详细介绍了微/纳米胶囊的最新设计和制备方法,探讨了其防腐蚀能力和自修复能力,并对目前存在的问题以及未来的发展趋势进行展望。

关键词 微胶囊,防腐涂层,自修复,智能材料

The application of microcapsule in the anti-corrosion coating

Li Shuang Zhang Shuanghong Yang Bo Huang Guojia Guo Huachao

(Guangzhou Special Pressure Equipment Inspection and Research Institute,
The Quality Supervision & Inspection Station of Graphene & Its Functional Products of
Guangdong Province, Guangzhou 510663)

Abstract Anti-corrosion coatings of importing microcapsules can restore its original anticorrosive effect under certain conditions or automatically be restored after being damaged by external forces, while the cracks can be self-repaired. It is an emerging smart protective material. The most recent advances in preparing nanocapsules based on different shell i. e., organic polymer coatings, inorganic nanotainer and organic-inorganic hybrid microcapsules were concise reviewed. The state-of-the-art design and preparation of microcapsules were highlighted with detailed examples. Meanwhile, the effect of anti-corrosion and self-healing were discussed. Future research on microcapsule anticorrosive composite coating was prospected.

Key words microcapsule, anti-corrosion coating, self-healing, smart material

金属腐蚀是全世界面临的共同问题,它会显著影响金属结构的完整性,降低金属材料的强度和韧性,破坏材料本有的电学和光学等物理性能,缩短设备使用寿命,甚至造成火灾、爆炸等灾难性事故,影响金属产品在工业上的广泛应用,给人类社会造成了严重的经济损失。应用有机防腐涂层是常用的且有效的防护方法之一,因此研究如何提高金属涂层的防腐性能具有重要意义,但是防腐涂层在使用过程中,不可避免的会受到外界环境条件和外力的影响,使涂层内部产生微裂纹,微裂纹扩散会使涂层产生大的裂缝,缩短涂层的寿命,使涂层丧失防腐性能。因此,假如涂层具有主动防腐性和自我修复能力,则可以消除隐患,大大延长涂层使用寿命,实现对金属底材的长效防腐保护^[1]。

在聚合物基体中埋植微胶囊是一种成熟的防腐和自修复手段^[2-5]。微胶囊是具有核-壳结构的材料,它可以通过封装不同的囊芯,使其具有不同的性能;微胶囊的外层壳用来包裹保护内部物质,一般称为“壁材”或囊壁,报道的囊壁材料有聚合物材料,它也可以是无机材料或者无机材料与聚合物材料杂化^[6-8]。微胶囊的存在不仅可以避免防腐蚀剂挥发、渗漏等不必要的浪费,而且可以使防腐蚀剂具备一定的环境响应性,当涂层受损后,在外界刺激如压力、pH、温度、光等作用下,损伤区域的微胶囊里的修复剂释放,与周围的催化剂或者外界的物质发生反应,从而实现自修复^[9]。微胶囊通过包覆成膜活性物质或缓蚀剂用于自修复防腐涂层。微胶囊修复剂包括二环戊二烯、环氧树脂^[10-11]、异氰酸盐、聚氨

基金项目:广州市科技计划项目(201804010273);广东省质监局科技项目(2017PT05)

作者简介:李爽(1989-),女,硕士,研究员,主要从事石墨烯防腐涂层及微胶囊的研究。

联系人:张双红(1983-),女,博士,工程师,主要从事表面处理、腐蚀与防护研究。

酯^[12-13]、腐蚀抑制剂^[14]、硅树脂^[15]及其他。

笔者介绍了微胶囊防腐蚀机理,并根据包覆防腐载体所采用的材料进行分类,从有机聚合物壁防腐微胶囊、无机纳米容器和有机-无机杂化壁微胶囊三方面论述微胶囊在防腐自修复涂层中的应用,论述了各自的合成方法和特点。

1 微胶囊防腐涂层

1.1 有机聚合物壁防腐微胶囊

聚合物壁微胶囊是封装防腐修复剂最常用的载体,其合成方法有很多,包括界面聚合法、原位聚合法、溶胶-凝胶法和溶剂挥发法^[16]等,最常见的是利用水包油乳液(O/W)原位聚合封装芯材。2001年,White课题组^[2]首次利用原位聚合法制备了脲醛树脂聚合物壁(PUF)包覆二环戊二烯(DCPD)的自修复微胶囊,同时在聚合物基体中预埋可引发单体发生开环易位聚合的 Grubbs 催化剂,两者相遇反应后形成一层保护膜,从而修复裂纹,开创了微胶囊自修复的先河。除 PDMS 外,脲醛树脂聚合物壁还可以包覆环氧树脂^[17-18]、1H,1H',2H,2H'-全氟辛基三乙氧基硅烷^[19]用于制备自修复防腐微胶囊。常用的聚合物壁材有脲醛树脂、聚砜、聚脲、聚苯乙烯、聚脲等。Li等^[20]以聚脲为壁材,采用 Pickering 乳液模板法将环氧树脂及其固化剂四乙基五胺分别封装。当涂层破损后,微胶囊破裂分别释放出环氧树脂和胺固化剂,反应后形成一层保护膜,从而保护金属基体免受腐蚀。但是,上述芯材需要与预埋在树脂中的催化剂相遇才能发挥其自修复性,而催化剂直接预埋在涂层体系中存在稳定性相对较差,在涂层未破损的自然状态下发生失效的缺点,造成不必要的浪费。所以 White 课题组^[21]将修复剂(环氧树脂)和催化剂(脂肪族多元胺)采用两种微胶囊分别封装并共同掺入涂层中的方法,避免修复剂和催化剂与涂层直接接触,两种微胶囊的掺入质量比为 4:6,其修复效率可以达到 91%。

将催化剂和修复剂分别封装虽然能解决催化剂与基体反应损失的问题,但是体系中两种微胶囊在涂层基体中分布不均匀,因而很难满足催化剂和修复剂按应有的比例进行反应成膜。这在一定程度上限制了双组分微胶囊体系的应用。无催化剂的单组分反应体系是研究自修复微胶囊防腐体系的热点方向之一。干性油是常用无催化剂的单组分修复剂。目前应用较多的干性油为亚麻籽油^[22-23]和桐油^[24],其防腐机理为微胶囊破裂后释放出来的干性油与空

气中的氧气反应聚合形成自修复膜层。Szabó等^[25]制备了脲醛树脂包含亚麻籽油(LO)微胶囊作为油漆添加剂,探讨了亚麻油中添加油漆催干剂辛酸酯(Co-octoate)或腐蚀抑制剂硬脂酸(ODA)的防腐能力,电化学阻抗谱(EIS)测试和干燥实验得出的添加不同芯材的微胶囊涂层的自修复能力为:LO<LO(+ODA)<LO(+Co-octoate)<LO(+ODA+Co-octoate)。

Wang等^[26]得出脲醛树脂(PUF)包覆亚麻籽油的微胶囊涂层虽然具有自修复性,但修复后的复合涂层防腐性能远远低于纯环氧树脂涂层,这可能是由于亚麻籽油涂层与环氧基的相互作用并不稳定,或者盐水浸泡状态下,PUF 微胶囊壳与环氧树脂作用力弱。因此,未来在设计新颖的微胶囊自修复防腐涂料系统时,自修复材料或微胶囊外壳与涂层之间作用力的稳定性应该得到更多的关注。

此外,异氰酸酯和硅烷类由于可以与水分发生反应交联成膜,也是常见的无催化剂单组分修复剂^[27]。常见的异氰酸酯类有异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)、六亚甲基二异氰酸酯(HDI)、芳香族二异氰酸酯(MDI)和甲苯二异氰酸酯(TDI)等。聚氨酯(PU)也广泛用于微胶囊的聚合物外壳。Yang等^[28]和 Sun等^[29-30]通过界面聚合法,利用亚甲基二苯二异氰酸盐(MDI)的预聚物与 1,4-丁二醇进行界面聚合,制备了 PU 包覆 HDI 的微胶囊。Latnikova等^[31]结合了金属表面钝化和水固化的胶囊防腐原理,制备了 PU 封装有机硅氧烷的微胶囊,其中有机硅氧烷接有一条有机疏水长链。将微胶囊填充到水性环氧树脂中并涂覆在铝合金板上,其防腐和自修复机理为:一旦涂层被破坏,释放的有机硅氧烷在高湿度环境下与金属表面的羟基反应生成共价键,形成不活跃的电化学薄膜以保护金属;同时,长链高疏水性烃类又阻止了水的渗透和离子的侵略,进一步防止金属被腐蚀。将涂层置于 0.1mol/L NaCl 溶液中 3d,表现出良好的防腐性能。

Koh等^[32]利用异氰酸酯合成了智能 PU 聚合物壁,并用来包覆缓蚀剂制备自防腐涂层。其合成原理为:二聚酸(DA)和 1,4-丁二醇反应形成二聚醇(DA-OH),再与甲苯二异氰酸酯(TDI)反应形成预聚物 DE-TDI,然后预聚物与含有苯三唑、油酸盐衍生物的腐蚀抑制剂形成 O/W 乳液,最后在增链剂 1,4-丁二醇的引发下界面聚合形成 PU 聚合物壁。将制备的微胶囊划痕试验和盐雾试验表明该自修复涂层可阻止腐蚀的进一步进行。

Huang等^[33]制备了 PU 包覆 HDI 为修复剂的

微胶囊,进一步探讨了微胶囊粒径、添加量和涂层厚度对自修复的影响,盐雾试验和电化学实验表明,微胶囊的粒径不小于 $100\mu\text{m}$,添加量的质量分数不少于 5% 时,其自修复和防腐性能具有良好的效果。Kongparakul 等^[34]合成了脲醛树脂包覆全氟辛基三乙氧基硅烷的微胶囊并掺入有机硅改性的环氧树脂基体中,制备了杂化纳米复合防腐涂层,实验得出当 3-(2,3-环氧丙氧)丙基三甲氧基硅烷改性的 SiO_2 质量含量为 3%,微胶囊质量含量为 10% 时具有最好的防腐性能,此时腐蚀率为 0.09mm/a (腐蚀电流密度 I_{corr} 为 0.01mA/cm^2)、腐蚀额定值为 9 和氧渗透率约 0.14,纳米 SiO_2 和微胶囊的加入增加了扩散路径,降低了氧气渗透率。

同时,PU/PUF 双层聚合物壁也是研究热点之一^[35]。双聚合物壁材相对于单壁聚合物可进一步提高微胶囊的性能,PU 内层提供灵活性,同时 PUF 外层提供足够的强度,增加了微胶囊在涂层基体中的含量。Li 等^[36]先制备了聚苯乙烯/磺化苯乙烯纳米微球包裹苯并三唑(PS/BTA)缓蚀剂的微球,采用静电作用力在其表面层层自组合法吸附聚乙烯亚胺(PEI),并将最终制得的聚乙烯亚胺包覆 PS/BTA 双壁微球 PS-BTA/PEI-3 填入环氧树脂制得涂层,当破损处发生腐蚀,阴极反应使 pH 上升并迅速释放苯并三唑,阻止了腐蚀的继续进行,从而使涂层的防腐能力得到修复。同时观察掺杂了 3% (wt, 质量分数,下同) (PS-BTA/PEI-3) 纳米容器的涂层中和涂层中不含纳米容器的涂层试样在 0.1mol/L NaCl 溶液中浸泡 1m 后的表面:由于缓蚀剂的作用,3% PS-BTA/PEI-3 纳米容器的涂层展现出了很好的腐蚀防护性能,而不含纳米容器的涂层金属腐蚀非常严重并发生明显起泡现象。有机聚合物聚苯乙烯(PS)^[37]、聚砜(PDF)^[38]等也是常用的有机聚合物壁材。

1.2 无机纳米粒子

无机纳米材料也可作为容器制备防腐微胶囊,常见的无机纳米容器材料有 SiO_2 ^[39-40]、 TiO_2 ^[41]、 ZrO_2 ^[42]等介孔纳米颗粒,还有工业矿物,如无机黏土等。其防腐蚀机理是一般利用无机纳米粒子的空腔负载活性修复组分用于防腐,无机纳米粒子通常可负载无机缓蚀剂(铈盐、钼酸盐、钨酸盐、钒酸盐等)和有机缓蚀剂(咪唑啉、苯并三氮唑等),通过微胶囊破裂时释放的缓蚀剂与金属表面发生物理或化学作用,阻止了腐蚀电化学反应的继续进行^[43]。

Ma 等^[44]制备了一种介孔 SiO_2 颗粒装载 1-羟

基苯并三唑缓蚀剂(HOBT)的新型复合纳米颗粒,将其用来防护铜锌合金的腐蚀,在扫描电镜和开尔文探针(SKP)等手段表征下,观察 HOBT 在 NaCl 溶液中的释放规律及成膜性质,EIS 表征说明缓蚀剂所成薄膜具有良好的防腐蚀性能。Falcón 等^[45]研究了介孔 SiO_2 装载十二烷胺缓蚀剂的性能,并将其含量的 15% 应用于醇酸树脂涂层中,通过 EIS 和扫描振动电极测试(SVET),探讨了不同 pH 下的释放动力学,实验得出 $\text{pH}=2$ 时的释放速率优于 $\text{pH}=6.2$ 和 9.0 时;同时验证了缓蚀剂的可控释放及涂层的腐蚀抑制保护性。无机纳米容器的尺寸较小(大部分在 $1\mu\text{m}$ 以下),可以更好地应用于较薄的涂层中。但是无机纳米容器与有机涂层的相容性较低,常会影响涂层的综合防护性能。而通过在无机纳米材料外层组装多层具有酸碱响应的聚电解质层^[46]或者通过接枝聚合合法修饰上具有响应性的聚合物,既能增加胶囊与聚合物体系的相容性,同时也能使缓蚀剂在必要时进行功能性的释放。由于化学腐蚀过程中一般都会存在 pH 的变化,pH 响应性的纳米容器也是热点之一。Ding 等^[47]合成了一种智能响应性的纳米容器(CP-SNCs)用来封装有机腐蚀抑制剂 8-羟基喹啉(8-HQ),壁材为 $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{mSiO}_2$ 。pH 响应性是通过二硫化物链接器组装超分子组装体双吡啶水溶性柱^[5]芳烃到壁材表面,当镁合金的表面一旦出现腐蚀电位,二硫化物立即断裂,超分子组装体离开介孔 SiO_2 ,释放出腐蚀抑制剂 8-HQ。CP-SNCs 嵌入到有机无机杂化溶胶制备出涂层,该涂层具有卓越的防腐蚀性能,而且具有直接快速的自修复能力。

Qian 等^[48]研究出一种双层防腐自修复机理的微球。在吸附有聚天冬氨酸缓蚀剂的 SiO_2 颗粒表面层层自主装上壳聚糖、藻酸盐等天然聚合电解质,得到粒径为 $60\sim 100\text{nm}$ 的纳米容器。这种微胶囊制得的涂层对金属基体具有双层防护效果,一方面纳米容器释放的缓蚀剂能抑制金属基体的腐蚀;另一方面,水溶液触发涂层内的聚合电解质层生成 PU 覆盖在缺陷处实现缺陷处腐蚀反应的延缓。

由于介孔纳米粒子特殊的结构,负载能力一般比较低,胶囊的芯材含量大约在 20%~30% 左右,低于聚合物壁微胶囊的芯材含量(大约 60%~70%)。

1.3 有机/无机杂化壁防腐微胶囊

传统的微胶囊分为有机壁微胶囊和无机壁微胶囊,有机微胶囊通常具有多功能和可调的优点,但机

械强度却很差;相反之下,无机壁微胶囊具有优越的物理、化学、机械稳定性,但刚性和韧性也同时限制它的广泛应用。有机/无机杂化微胶囊可以解决上述问题,有机材料和无机材料优势互补,有机材料可以提供结构上的灵活性,无机材料具有良好的热稳定性、较高的结构强度和较高的导热系数等优点,同时无机材料也提供了更多可能性。

Li等^[49]以氧化石墨烯为 Pickering 乳液稳定剂,通过聚合反应制成氧化石墨烯包覆亚麻油微胶囊(GOMCs),随后将制成的微胶囊掺入水性 PU 中制备出水性自修复防腐涂层并应用于热浸镀锌钢表面。GOMCs 微胶囊具备了石墨烯的屏蔽功能和微胶囊芯材的防腐性能,盐雾试验(SST)测试表明,该水性自修复防腐涂层具有优异的防腐性能,同时微胶囊的存在使涂层具有了自修复性能。

Daradmare等^[50]制备了氧化石墨烯稳定的聚苯乙烯封装腐蚀抑制剂 8-羟基喹啉(8-HQ/GO/PS)微胶囊,粒径范围为 700nm~35 μ m。微胶囊与环氧树脂复合制备的涂层具有优异的防腐性能,与纯环氧树脂相比,复合涂层可保护钢板在 3.5%盐水中浸泡 30d 以上无腐蚀,同时微胶囊的存在使复合涂层具备了自修复功能。

Yi等^[51]基于 O/W 的 Pickering 模板,以木质素为稳定剂,稳定 IPDI 和 MDI 油相,由于苯环的吸电子效应,MDI 比 IPDI 的活性强,极易与水与氨基发生反应,通过原位和界面聚合,MDI 中的异氰酸酯基与木质素和水反应形成 PU 薄膜成功包覆 IPDI,并且此多结构壁微胶囊具有防腐、自修复功能。

Wu等^[30]采用了界面聚合和原位聚合相结合的聚合方法,制备了聚脲树脂和有机硅树脂混合壳层包覆 HDI 的微胶囊,其制备过程为,先将油相 HDI 和 MDI 预聚体加热乳化成 O/W 乳液;随后逐滴滴加 PEI,活性较高的 MDI 预聚体先与 PEI 在油水界面处反应形成聚脲壳层,从而保护活性较低的 HDI 被包封,其中聚脲表面带有正电荷;最后,原硅酸四乙酯(TEOS)水解,通过静电和氢键作用被吸附在聚脲壳层表面,并发生溶胶-凝胶过程,从而生成与聚脲壳层杂合的聚脲/有机硅混合壳层微胶囊。

2 结语

微胶囊技术可应用到防腐涂层领域中,使涂层具有了自修复性能,延长了涂层的使用寿命,具有重要的研究意义。在已报道的研究中,不同材质的微

胶囊具备各自的优点,通过改变微胶囊的壁材,使微胶囊更好地应用到不同的涂层中。但是,由于聚合物易溶于有机溶剂,所以具有聚合物囊壁的微胶囊不能应用于有机涂料中,只能用于水性涂料中,限制了微胶囊的广泛性;同时研究粒径更小,芯材含量更高的微胶囊仍是未来研究的重点;微胶囊赋予涂层自修复性能,但目前大部分涂层是对涂层的腐蚀防护或物理屏蔽性能的自修复,较为单一,合成多种功能和多重响应性的防腐微胶囊是一个趋势,例如具有自我清洁、防尘、抗污等且具有温度、光照、pH 等响应性的智能微胶囊,使微胶囊更好地适应环境变化。另外,现在多数涂层采用的修复机制较为单一,因此多重修复机制的协同作用也是未来研究的一个方向。

参考文献

- [1] 赵东.防腐功能微球的制备及其应用研究[D].合肥:中国科学技术大学,2014.
- [2] White S R, Sottos N, Geubelle P, et al. Autonomic healing of polymer composites[J]. Nature, 2001, 409(6822): 794.
- [3] Evers C H, Luiken J A, Bolhuis P G, et al. Self-assembly of microcapsules via colloidal bond hybridization and anisotropy[J]. Nature, 2016, 534(7607): 364.
- [4] Schreiner C, Scharf S, Stenzel V, et al. Self-healing through microencapsulated agents for protective coatings[J]. Journal of Coatings Technology and Research, 2017, 14(4): 809-816.
- [5] Wei H, Wang Y, Guo J, et al. Advanced micro/nanocapsules for self-healing smart anticorrosion coatings[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2015, 3(2): 469-480.
- [6] 蔡涛,王丹,宋志祥,等.微胶囊的制备技术及其国内应用进展[J].化学推进剂与高分子材料, 2010, 8(2): 20-26.
- [7] 李鑫,杨保平,慕波,等.自润滑微胶囊摩擦学研究进展[J].润滑与密封, 2017, 42(8): 135-140.
- [8] 祝亚林,顾远,陈可平,等.有机-无机杂化壳微胶囊合成及应用研究进展[J].功能材料, 2015, 46(19): 19007-19013.
- [9] Kong F, Xu W, Zhang X, et al. High-efficiency self-repairing anticorrosion coatings with controlled assembly microcapsules[J]. Journal of Materials Science, 2018, 53(18): 12850-12859.
- [10] Guadagno L, Raimondo M, Naddeo C, et al. Healing efficiency and dynamic mechanical properties of self-healing epoxy systems[J]. Smart Materials and Structures, 2014, 23(4): 045001.
- [11] Wang H P, Hu S Q, Cai S J, et al. Preparation and properties of bisphenol A epoxy resin microcapsules coated with melamine-formaldehyde resin[J]. Polymer Bulletin, 2014, 71(9): 2407-2419.
- [12] Chen K, Zhou S, Wu L. Self-repairing nonfouling polyurethane coatings via 3D-grafting of PEG-b-PHEMA-b-PMPC copolymer[J]. RSC Advances, 2015, 5(127): 104907-104914.

- [13] Wang Z, Yang Y, Burtovyy R, et al. UV-induced self-repairing polydimethylsiloxane-polyurethane (PDMS-PUR) and polyethylene glycol-polyurethane (PEG-PUR) Cu-catalyzed networks[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2014, 2(37): 15527-15534.
- [14] Zheludkevich M L, Shchukin D G, Yasakau K A, et al. Anticorrosion coatings with self-healing effect based on nanocontainers impregnated with corrosion inhibitor[J]. *Chemistry of Materials*, 2007, 19(3): 402-411.
- [15] Liu C, Ma C, Xie Q, et al. Self-repairing silicone coatings for marine anti-biofouling[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2017, 5(30): 15855-15861.
- [16] Gu J, Yang X, Li C, et al. Synthesis of cyanate ester microcapsules via solvent evaporation technique and its application in epoxy resins as a healing agent[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2016, 55(41).
- [17] Zhao Y, Zhang W, Liao L P, et al. Self-healing coatings containing microcapsule[J]. *Applied Surface Science*, 2012, 258(6): 1915-1918.
- [18] Zhang H, Yang J. Development of self-healing polymers via amine-epoxy chemistry: II. systematic evaluation of self-healing performance[J]. *Smart Materials and Structures*, 2014, 23(6): 065004.
- [19] Huang M, Yang J. Long-term performance of 1H, 1H', 2H, 2H'-perfluorooctyl triethoxysilane (POTS) microcapsule-based self-healing anticorrosive coatings[J]. *Journal of Intelligent Material Systems and Structures*, 2014, 25(1): 98-106.
- [20] Li J, Hughes A D, Kalantar T H, et al. Pickering-emulsion-templated encapsulation of a hydrophilic amine and its enhanced stability using poly (allyl amine)[J]. *ACS Macro Letters*, 2014, 3(10): 976-980.
- [21] Jin H, Mangun C L, Stradley D S, et al. Self-healing thermoset using encapsulated epoxy-amine healing chemistry[J]. *Polymer*, 2012, 53(2): 581-587.
- [22] Nesterova T, Dam-Johansen K, Pedersen L T, et al. Microcapsule-based self-healing anticorrosive coatings: capsule size, coating formulation, and exposure testing[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2012, 75(4): 309-318.
- [23] Boura S H, Peikari M, Ashrafi A, et al. Self-healing ability and adhesion strength of capsule embedded coatings-micro and nano sized capsules containing linseed oil[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2012, 75(4): 292-300.
- [24] Samadzadeh M, Boura S H, Peikari M, et al. Tung oil: an autonomous repairing agent for self-healing epoxy coatings[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2011, 70(4): 383-387.
- [25] Szabó T, Telegdi J, Nyikos L. Linseed oil-filled microcapsules containing drier and corrosion inhibitor-their effects on self-healing capability of paints[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2015, 84: 136-142.
- [26] Wang H, Zhou Q. Evaluation and failure analysis of linseed oil encapsulated self-healing anticorrosive coating[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2018, 118: 108-115.
- [27] Yang J, Keller M W, Moore J S, et al. Microencapsulation of isocyanates for self-healing polymers[J]. *Macromolecules*, 2008, 41(24): 9650-9655.
- [28] Huang M, Yang J. Facile microencapsulation of HDI for self-healing anticorrosion coatings[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2011, 21(30): 11123-11130.
- [29] Khun N, Zhang H, Sun D, et al. Tribological behaviors of binary and ternary epoxy composites functionalized with different microcapsules and reinforced by short carbon fibers[J]. *Wear*, 2016, 350: 89-98.
- [30] Wu G, An J, Sun D, et al. Robust microcapsules with polyurea/silica hybrid shell for one-part self-healing anticorrosion coatings[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2014, 2(30): 11614-11620.
- [31] Latnikova A, Grigoriev D O, Hartmann J, et al. Polyfunctional active coatings with damage-triggered water-repelling effect[J]. *Soft Matter*, 2011, 7(2): 369-372.
- [32] Koh E, Park S. Self-anticorrosion performance efficiency of renewable dimer-acid-based polyol microcapsules containing corrosion inhibitors with two triazole groups[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2017, 109: 61-69.
- [33] Huang M, Yang J. Salt spray and EIS studies on HDI microcapsule-based self-healing anticorrosive coatings[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2014, 77(1): 168-175.
- [34] Kongparakul S, Kornprasert S, Suriya P, et al. Self-healing hybrid nanocomposite anticorrosive coating from epoxy/modified nanosilica/perfluorooctyl triethoxysilane[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2017, 104: 173-179.
- [35] Di Credico B, Levi M, Turri S. An efficient method for the output of new self-repairing materials through a reactive isocyanate encapsulation[J]. *European Polymer Journal*, 2013, 49(9): 2467-2476.
- [36] Li G L, Schenderlein M, Men Y, et al. Monodisperse polymeric core-shell nanocontainers for organic self-healing anticorrosion coatings[J]. *Advanced Materials Interfaces*, 2014, 1(1): 1300019.
- [37] Li H, Li S, Li F, et al. Fabrication of SiO₂ wrapped polystyrene microcapsules by Pickering polymerization for self-lubricating coatings[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2018, 528: 92-99.
- [38] Li H, Cui Y, Wang H, et al. Preparation and application of polysulfone microcapsules containing tung oil in self-healing and self-lubricating epoxy coating[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2017, 518: 181-187.
- [39] Wang T, Tan L, Ding C, et al. Redox-triggered controlled release systems-based bi-layered nanocomposite coating with synergistic self-healing property[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2017, 5(4): 1756-1768.
- [40] Zhang H, Ma Y, Tan J, et al. Robust, self-healing, superhydrophobic coatings highlighted by a novel branched thiol-ene fluorinated siloxane nanocomposites[J]. *Composites Science and Technology*, 2016, 137: 78-86.