

doi: 10.11933/j.issn.1007-9289.20210427001

BTA@SPANI-POSS 环氧涂层的制备及防腐性能*

欧宝立^{1,2} 汪雨微¹ 段俊¹ 郭艳¹ 支倩¹

(1. 湖南科技大学材料科学与工程学院 湘潭 411201;

2. 高端装备界面科学与技术全国重点实验室 北京 100084)

摘要: 为提高环氧涂层在腐蚀环境下的防腐性和持久性,合成一种负载有缓蚀剂苯并三唑(BTA)的苯并三唑@磺化聚苯胺功能化倍半硅氧烷(BTA@SPANI-POSS),随后将BTA@SPANI-POSS与环氧树脂共混得到BTA@SPANI-POSS环氧涂料,最后在Q235碳钢上制备数种复合环氧涂层。通过红外光谱、紫外可见光谱、扫描电子显微镜对BTA@SPANI-POSS的结构、缓蚀性能、表面形貌进行表征,利用接触角测量仪、电化学工作站研究所制备涂层的疏水性能和防腐性能。研究表明,随着SPANI-POSS的添加,涂层沾湿性能降低。电化学阻抗谱(EIS)和塔菲尔极化曲线测试结果表明,与SPANI-POSS环氧涂层相比,负载有BTA的BTA@SPANI-POSS环氧涂层对金属基底具有更高和更持久的保护能力,其中试样EB_{1.5%}的腐蚀电流密度 i_{corr} 为 $16.67 \text{ n A} \cdot \text{cm}^{-2}$,其极化电阻 R_p 为 $2.467 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}^2$,具有较低的腐蚀动态速率。在3.5 wt.% NaCl溶液中浸泡15 d后环氧涂层仍具有良好的防腐效果,其阻抗值 $Z_{0.01\text{Hz}}$ 仍保留有第1 d时的26.89%,表现出优异的长期稳定性和防腐性能。归因于SPANI-POSS与BTA之间的协同作用,所制备的BTA@SPANI-POSS环氧涂层在浸泡过程中与碳钢基底发生络合反应,从而起到长时间的保护作用。

关键词: 磺化聚苯胺; 纳米粒子; 缓蚀剂; 环氧涂层; 防腐性能

中图分类号: TG156; TB114

Preparation and Anticorrosive Performance of BTA@SPANI-POSS Epoxy Coating

OU Baoli^{1,2} WANG Yuwei¹ DUAN Jun¹ GUO Yan¹ ZHI Qian¹

(1. School of Materials Science and Engineering, Hunan University of Science and Technology,
Xiangtan 411201, China;

2. State Key Laboratory of Tribology in Advanced Equipment, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Abstract: Benzotriazole (BTA) is loaded on sulfonated polyaniline functionalized polyhedral oligomeric silsesquioxane (SPANI-POSS) to obtain benzotriazole @ sulfonated polyaniline functionalized polyhedral oligomeric silsesquioxane (BTA@SPANI-POSS). Then BTA@SPANI-POSS is blended with epoxy resin to obtain BTA@SPANI-POSS epoxy coating. Finally, several composite epoxy coatings are prepared on Q235 carbon steel. The structure, slow-release properties and surface morphology of BTA@SPANI-POSS are characterized by infrared spectroscopy, ultraviolet-visible spectroscopy and scanning electron microscopy. The hydrophobic and anticorrosive properties of the coating are studied by contact angle measuring instrument and electrochemical workstation. The results show that with the addition of SPANI-POSS, the wettability of the coating decreases. The electrochemical impedance spectroscopy (EIS) and tafel curve test results show that compared with SPANI-POSS epoxy coating, BTA@SPANI-POSS epoxy coating loaded with BTA have higher and longer protection ability for metal substrate, in which the corrosion current density i_{corr} of EB_{1.5%} is $16.67 \text{ n A} \cdot \text{cm}^{-2}$, and its polarization resistance R_p is $2.467 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}^2$. After soaking in

* 国家自然科学基金(51775183, 51905167)、湖南省自然科学基金(2021JJ30259, 2020JJ5197)、清华大学高端装备界面科学与技术全国重点实验室开放基金(SKLTkf21B17)和湖南省普通高等学校教学改革研究(湘教通[2019]291号)资助项目。

Fund: Supported by National Natural Science Foundation of China(51775183, 51905167), Hunan Provincial Natural Science Foundation of China(2021JJ30259, 2020JJ5197), Open Research Fund of the State Key Laboratory of Tribology in Advanced Equipment, Tsinghua University(SKLTkf21B17), and Research Project on Teaching Reform of Normal Colleges and Universities in Hunan Province(Xiang Jiao Tong [2019] No. 291) 20210427 收到初稿, 20220521 收到修改稿。

3.5 wt.% NaCl solution for 15 d, the epoxy coating still has a good anti-corrosion effect, and its impedance value $Z_{0.01\text{Hz}}$ is still 26.89% of that of the first day, showing excellent long-term stability and anti-corrosion performance. Owing to the synergistic effect between SPANI-POSS and BTA, the prepared BTA@SPANI-POSS epoxy coating reacts complexly with the carbon steel substrate during soaking, thus playing a long-term protective role.

Keywords: SPANI; nanoparticle; corrosion inhibitor; epoxy coating; anticorrosion performance

0 前言

利用聚合物涂层作为物理屏障将金属基体与腐蚀环境隔离,是防止金属材料腐蚀最常用的方法之一。然而,当聚合物涂层受到部分破坏时,基底材料的腐蚀扩散将难以阻止,最终失去防护功能。在涂层系统中加入缓蚀剂,使其具有缓蚀效果,可以确保涂层即使在遭受破坏的情况下也能具备长时间的保护效果。缓蚀剂^[1]即一种延缓腐蚀的制剂,又叫腐蚀抑制剂或阻止剂,是指向腐蚀介质中加入少量或微量化学物质,通过物理、化学或物化反应阻止、减缓金属腐蚀速度,同时保持着金属材料原本物理、化学及力学性能的一种材料。

缓蚀剂苯并三唑(Benzotriazole, BTA)是一种环境友好且经济的缓蚀剂,已被证明对包括铜、铁、铝在内的金属材料具有优异防腐效率^[2-4],可以通过化学或物理吸附作用吸附在金属表面,形成致密保护膜,从而将腐蚀性介质与金属表面隔离,起到保护金属基材的作用^[5]。但是,在涂层中添加 BTA 作为缓蚀剂也有一些缺点,例如 BTA 作为水溶性有机物,很容易溶解在溶液中,一旦含有 BTA 的防腐涂层与腐蚀性介质接触, BTA 的溶解便会在涂层中引起微孔,导致缓蚀剂的进一步释放^[6-8]。

PANI 是通过重复连接苯胺单体而形成的一种导电聚合物。由于其独特的性能,聚苯胺已应用于二极管^[9]、生物组织工程^[10]、气体传感器^[11]、电磁屏蔽^[12]、污水处理^[13]、润滑油添加剂^[14]、太阳能电池^[15]、超级电容器^[16]、防腐涂层^[17]等多个领域。聚苯胺具有氧化态和还原态两种不同状态,可在特定条件下相互转化,当腐蚀导致金属表面局部电位变化时, PANI 通过氧化还原过程以阴离子的形式释放出掺杂剂。 PANI 释放的掺杂剂通常是腐蚀抑制剂,可以抑制局部腐蚀的发生和发展。且其易于合成、成本低廉、可调节等特性,以及与其他导电聚合物相比更好的稳定性,使其广泛受到学界青睐。

POSS 作为一种新型的有机/无机杂化纳米材料,是一种由硅、氧元素构成的无机内核和包围在其外围的有机基团 R 共同组成的笼形化合物,通常

可用通式 $(\text{RSiO}_{1.5})_n$ 表示。其中, R 基团可以是活性的,也可以是非活性的,其主要结构包括嵌段、梯形、笼形、半笼形等。POSS 分子结构具有很强的可设计性,结构中含有无机的笼型结构和功能化的有机臂,其笼形结构可以通过控制合成条件实现有效的调控,是典型的具有三维纳米结构的有机无机材料^[18-21]。POSS 独特的笼型结构有助于 BTA 的负载,且其自身多个 Si-O-Si 基团可以赋予涂层较低的表面能,从而提高材料防腐方面的表面性能^[22]。

为了提高涂层对基体的防腐性能和长期稳定性,开发了一种 SPANI-POSS,并通过在 SPANI-POSS 上负载 BTA,制备 BTA@SPANI-POSS,将 BTA@SPANI-POSS 与环氧树脂共混得到 BTA@SPANI-POSS 环氧复合涂层,并研究涂层的疏水性能和防腐性能。研究表明,随着 BTA@SPANI-POSS 的添加,涂层防腐性能有显著提升,经过长时间 3.5 wt.% NaCl 溶液浸泡,仍具备对金属基底相当的保护效果。

1 试验准备

1.1 试验材料及试剂

环氧树脂(DQ200E)和固化剂(DQ204H)由四川舒冬新材料有限公司提供,该树脂在室温下混合黏度低,甚至不必添加溶剂,25℃下固化时间为12h;POSS,自制;盐酸、丙酮、甲苯、过硫酸铵(Ammonium persulfate, APS)、苯胺、氨基苯磺酸、BTA 均为分析纯,均购于上海阿拉丁试剂公司;无水乙醇,分析纯,湖南汇虹试剂有限公司;NaCl,分析纯,天津市永大化学试剂有限公司;去离子水,自制。

1.2 试验方法

SPANI-POSS 的制备: SPANI-POSS 的制备方法已在前文介绍^[23],将 4.564 g APS 分散在 25 mL 1 M 盐酸水溶液中配成 APS 混合液,冷藏待用。将 2.5 g 自制的 POSS-NH₂ 和 3.46 g 氨基苯磺酸分散在 25 mL 1 M 盐酸水溶液中,超声 10 min,配置成 POSS-NH₂/氨基苯磺酸混合液。磁力搅拌下,将 1.86 g 苯胺逐滴加入 POSS-NH₂/氨基苯磺酸混合液中。向上述混合液中,逐滴加入 APS 混合液,滴加

完毕后, 得到墨绿色悬浊液体系, 保持该体系在室温下搅拌 24 h。反应结束后, 将悬浊液体系用去离子水稀释, 并利用离心机沉淀, 而后, 用大量的去离子水洗涤离心沉淀若干次, 直到最终产物为中性, 得到墨绿色 SPANI-POSS 凝胶, 最后使用真空干燥箱 60 °C 下真空干燥 48 h, 得到 SPANI-POSS。

BTA@SPANI-POSS 的制备: 如图 1 所示, 在 40 °C 的圆底烧瓶中制备含有 4 wt.% BTA 的 100 mL 去离子水。随后在连续搅拌下将少量 SPANI-POSS 加入到烧杯中, 并保持中速搅拌 6 h。将颗粒过滤, 用无水乙醇洗涤, 除去在 SPANI-POSS 表面上松散附着的 BTA, 最后在 40 °C 下真空干燥 12 h。

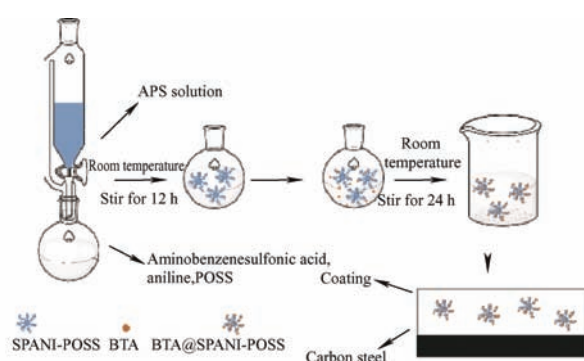


图1 BTA@SPANI-POSS 环氧涂层制备过程图

Fig. 1 Preparation process diagram of BTA@SPANI-POSS epoxy coating

复合环氧涂层的制备: 将 BTA@SPANI-POSS 按比例加入无水乙醇中, 超声分散 10 min 备用。取一定量的环氧树脂, 将完全分散的 BTA@SPANI-POSS 混合液倒入环氧树脂中, 搅拌混合 15 min, 待混合均匀后加入少量固化剂磁力搅拌 2 h 后得到未固化的 BTA@SPANI-POSS 环氧涂料。以 Q235 碳钢 (50 mm×20 mm×1 mm) 为成膜基底, 用金刚石砂纸将碳钢片两侧细细打磨成镜面, 并利用无水乙醇和丙酮混合液超声清洗 10 min 以洗去油性物质, 洗涤干净后将碳钢片放在室温条件下干燥备用。将未固化完全的 BTA@SPANI-POSS 环氧涂料均匀涂敷于碳钢片表面, 涂敷厚度控制在 100 μm, 室温下固化 24 h。其中, 环氧树脂与固化剂的质量比为 100:32, 环氧树脂与无水乙醇的质量比为 100:20, BTA@SPANI-POSS 添加质量取环氧树脂、固化剂、BTA@SPANI-POSS 三者质量之和的 0.5%、1.0%、1.5%、2.0%, 所制备的 BTA@SPANI-POSS 环氧涂层分别命名为 EB_{0.5%}、EB_{1.0%}、EB_{1.5%}、EB_{2.0%}, 为比较 BTA 的存在与否对涂层防腐性能的影响, 这里将 SPANI-POSS 按上述操作, 添加入环氧树脂, 制备出含量为 1.5% 的复合涂层, 并命名为 ES_{1.5%}。

1.3 测试及表征

红外光谱: 仪器为 Perkin-Elmer 公司生产的 FTIR-2000 型的红外光谱仪。具体操作为将试样与溴化钾 (KBr) 均匀混合, 研磨压片后进行测试。

紫外可见光谱: 仪器型号为 PE Lambda35 的紫外可见分光光度计, 在波长范围 250~800 nm 对材料进行分析。

扫描电镜 (Scanning electron microscope, SEM): 仪器为型号为 JSM6360LV 的扫描电子显微镜 (加速电压 25 kV), 观察试样表面形貌。

接触角测试: 仪器型号为 JY-82B Kruss DSA, 测试液滴为去离子水。表征涂层材料在室温下的润湿性。

防腐性能分析: 上海辰华仪器有限公司 CHI660E 型电化学工作站。通过对浸泡在 3.5 wt.% NaCl 溶液中涂覆有涂层的 Q235 碳钢进行 Tafel 极化曲线和 EIS 阻抗测试。其中以试样作为工作电极, 其暴露面积控制为 2 cm²; 饱和甘汞电极作为参比电极; 铂电极为辅助电极。测试时电解液为 3.5 wt.% NaCl 溶液, Tafel 极化曲线测量的扫描速率为 10⁻² V/s; EIS 阻抗频率范围为 10⁵~10⁻² Hz, 正弦信号扰动为 10⁻² V, 交流阻抗图采用 ZSimpWin 软件进行拟合。

2 结果与分析

2.1 结构表征

图 2 为 BTA、SPANI-POSS 和 BTA@SPANI-POSS 的红外光谱。对于 BTA: 2 500~3 400 cm⁻¹ 范围的宽多峰带由强氢键结合的 >N-H 基团贡献, 1 617、1 269 和 1 208 cm⁻¹ 处的峰分别为 C=C (伸缩振动峰), C-H (伸缩振动峰) 和 N=N (键合), 739 cm⁻¹ 处的峰为 BTA 结构中苯环上的 1, 2-取代特征峰。对于 SPANI-POSS: 2 797 cm⁻¹ 处为 SPANI 结构中苯环的 C-H 拉伸振动吸收峰; 1 579、1 495、1 306 和 1 144 cm⁻¹ 处的吸收峰分别由醌式结构中的 C-N 拉伸振动, 苯环的 C-N 拉伸振动和掺杂的 PANI 的 C-N 弯曲振动所引起; 144 cm⁻¹ 处的吸收峰为苯环上的 1, 4-取代特征峰^[24]; 1 190 cm⁻¹ 和 630 cm⁻¹ 处的吸收峰为磺酸基的特征峰。在 BTA@SPANI-POSS 的红外光谱上, 3 473 cm⁻¹ 处的 N-H 宽峰受到抑制, 这是由于在 SPANI-POSS 上负载 BTA 的缘故。1 305 cm⁻¹ 处的 C-N 伸缩振动 (PANI-PA 链中的 N-H) 被 C-H (1 270 cm⁻¹,

BTA 中伸缩振动峰) 所取代。图 2 中 744 cm^{-1} 处为为 BTA 结构中苯环上的 1, 2-取代特征峰。由红外光谱图可知, SPANI-POSS 表面被成功负载一层 BTA。

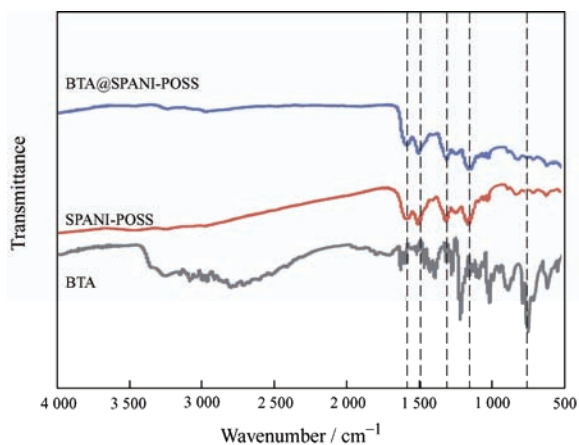


图 2 BTA、SPANI-POSS 和 BTA@SPANI-POSS 的红外光谱

Fig. 2 FT-IR spectra of BTA, SPANI-POSS and BTA@SPANI-POSS

图 3 为 SPANI-POSS 以及 BTA@SPANI-POSS 的紫外光谱, 由图 3 可知, 这两种物质的特殊吸收峰峰型一致, BTA@SPANI-POSS 的吸收峰强度略小于 SPANI-POSS 的吸收峰。SPANI-POSS 曲线在 286 nm 处有一条较强吸收峰, 该吸收峰属于 SPANI 中苯环结构中的 $\pi-\pi^*$ 电子跃迁, 在 613 nm 处有一条宽吸收峰, 该峰属于 SPANI 中苯式到醌式的 $n-\pi^*$ 极化子转变, 而 BTA@SPANI-POSS 相对应的峰位于 579 nm , 发生蓝移现象, 这是 BTA 结构中 $N=N$ 键的存在所导致^[25]。

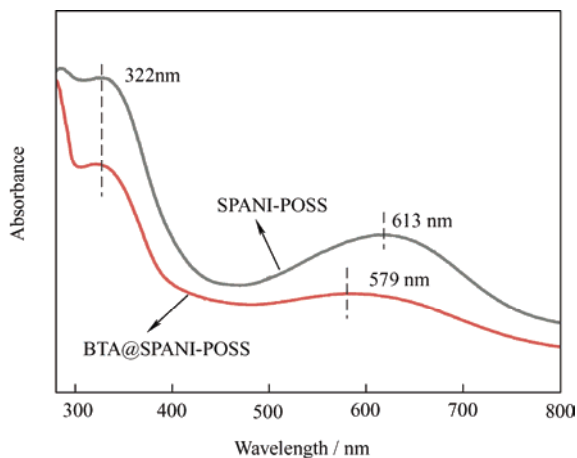


图 3 SPANI-POSS 和 BTA@SPANI-POSS 的紫外光谱
Fig. 3 UV spectra of SPANI-POSS and BTA@SPANI-POSS

为了解腐蚀介质存在的环境下, BTA 从 BTA@SPANI-POSS 中的释放情况, 这里在磁力搅

拌下将 0.05 g BTA@SPANI-POSS 分散在 40 ml $3.5\text{ wt.}\%$ NaCl 溶液中。恒温搅拌一段时间后, 利用离心机进行沉淀, 得到上清液。基于 BTA 在 $3.5\text{ wt.}\%$ NaCl 溶液下波长为 258 nm 处的特征吸光度特性, 通过紫外可见光谱分析不同搅拌时间段溶液中释放出的 BTA 含量变化。图 4 为 BTA@SPANI-POSS 浸泡在 $3.5\text{ wt.}\%$ NaCl 溶液中一系列时间段后得到的上清液紫外可见光谱。由图 4 可以看出, 经过 8 h 的搅拌, BTA@SPANI-POSS 中负载的 BTA 成功脱负载进入溶液, 说明 BTA@SPANI-POSS 具备缓蚀效果。

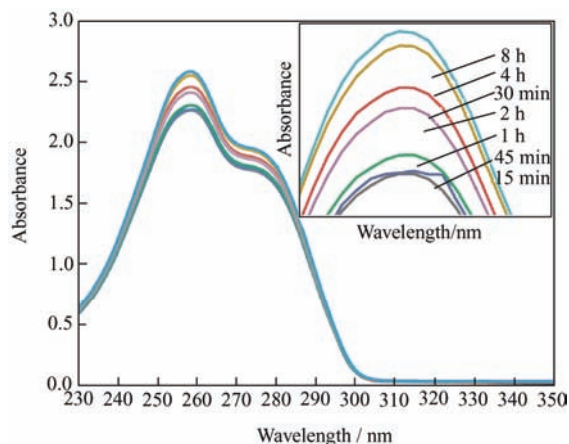


图 4 一系列浸泡时间下的上清液紫外可见光谱

Fig. 4 Ultraviolet-visible spectra of supernatant under a series of soaking times

图 5 显示了 BTA@SPANI-POSS 在不同放大倍数下的 SEM 图像。从图 5 可以看出, 颗粒状 BTA@SPANI-POSS 存在着大量空隙且具有粗糙和不平坦的表面, 以及 $100\sim 500\text{ nm}$ 的球状纳米结构。 $100\sim 500\text{ nm}$ 的球状纳米结构赋予 BTA@SPANI-POSS 巨大且粗糙的表面积。通常, 粗糙的表面和高的比表面积有助于 BTA@SPANI-POSS 对 BTA 的高吸收性, 为 BTA@SPANI-POSS 中 BTA 的负载提供优势, 并且可以提升颗粒状 BTA@SPANI-POSS 在环氧树脂中的分散性能, 使 BTA@SPANI-POSS 能够稳定地分散在环氧树脂基质中。此外, POSS 的笼型结构也能使 BTA@SPANI-POSS 具备大量纳米级的微观空隙, 进一步提升 BTA@SPANI-POSS 对 BTA 的负载量。BTA@SPANI-POSS 对 BTA 的负载量的提升, 有助于进一步的加强改进其在涂层材料中对 BTA 缓蚀剂的缓蚀性能。而 BTA 缓蚀剂的释放能力增加, 最终赋予 BTA@SPANI-POSS 提升环氧树脂防腐性能的能力。

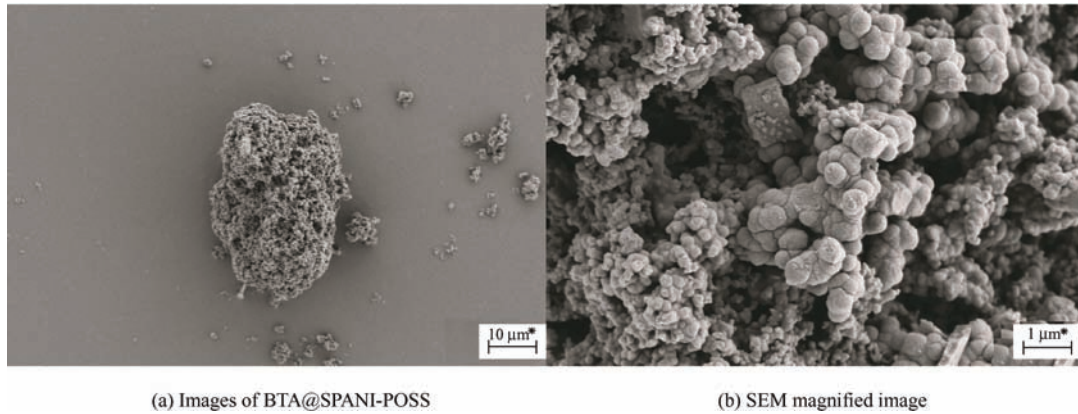


图 5 BTA@SPANI-POSS 的扫描电镜图

Fig. 5 SEM images of BTA@SPANI-POSS

2.2 疏水性能分析

图 6 为 EP、ES_{1.5%} 和 EB_{1.5%} 的静态水接触角对比图, EP 的接触角为 53°, 而 ES_{1.5%} 和 EB_{1.5%} 的接触角分别为 76.26° 和 88.81°, 这是 SPANI-POSS 的存在赋予环氧树脂更低的表面能, 使环氧树脂接触角提升的缘故。两种涂层的接触角都小于 90°, 这是环氧涂层中 SPANI-POSS 和 BTA@SPANI-POSS 添加量较少的缘故。进一步提高 SPANI-POSS 和 BTA@SPANI-POSS 的添加量, 可以有效降低复

合环氧涂层的表面能, 但随着纳米粒子含量的进一步增大, 磺化聚苯胺将不能有效地完全溶解在有机溶剂中, 而导致涂层中会存在较大颗粒, 容易产生孔洞等缺陷, 导致腐蚀介质渗入, 对涂层的防腐性能造成影响。ES_{1.5%} 和 EB_{1.5%} 的静态水接触角都在 70° 以上, 接近 90° 润湿极限, 液体不容易在 ES_{1.5%} 和 EB_{1.5%} 表面进行铺展, 这一特性为 ES_{1.5%} 和 EB_{1.5%} 的防腐性能带来一定的优势, 能够在一定程度上提升复合环氧涂层在腐蚀介质浸润过程中的防腐性能。

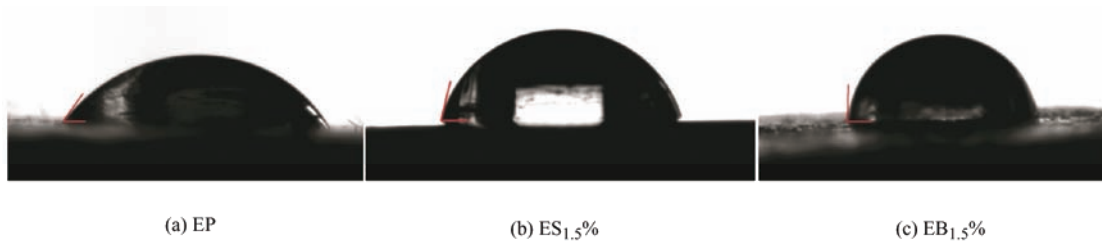


图 6 复合涂层的水接触角

Fig. 6 WCA of composite coating

2.3 防腐性能分析

图 7 为裸露 Q235 碳钢以及分别涂有 EP、ES_{1.5%}、EB_{0.5%}、EB_{1.0%}、EB_{1.5%} 和 EB_{2.0%} 六种涂层的 Q235 碳钢在 3.5 wt.% NaCl 溶液中浸泡 1 d 所测得的 Tafel 极化曲线, 表 1 为相应的极化曲线数据。通过对阳极曲线和阴极曲线外推得到腐蚀电位 E_{corr} 、腐蚀电流密度 i_{corr} 、阳极 Tafel 斜率 b_a 和阴极 Tafel 斜率 b_c ; 腐蚀速率 v_{corr} 通过以下公式计算^[26]

$$v_{corr} = \frac{A i_{corr}}{n \rho F} \times 87\ 600 \quad (1)$$

式中, A 代表铁元素的相对原子质量 $55.85\text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$; i_{corr} 代表试样电极的腐蚀电流密度; n 代表腐蚀产生的 Fe^{2+} 的化合价 +2; ρ 代表 Q235 碳钢的密度

$7.85\text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$; F 代表法拉第常数 ($F=96485\text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}=26.8\text{ Ah} \cdot \text{mol}^{-1}$)。

极化电阻 R_p 通过以下公式计算^[27]

$$R_p = \frac{b_a \cdot b_c}{2.303(b_a + b_c)} \cdot \frac{1}{i_{corr}} \quad (2)$$

式中, b_a 为极化曲线阳极斜率; b_c 为极化曲线阴极斜率。

抑制效率 IE 通过以下公式计算

$$IE = \frac{i_{corr}^{bare} - i_{corr}}{i_{corr}^{bare}} \quad (3)$$

式中, i_{corr}^{bare} 为 Q235 碳钢在没有涂层的情况下所测得的腐蚀电流密度; i_{corr} 为 Q235 碳钢在涂敷涂层的情况下所测得的腐蚀电流密度。

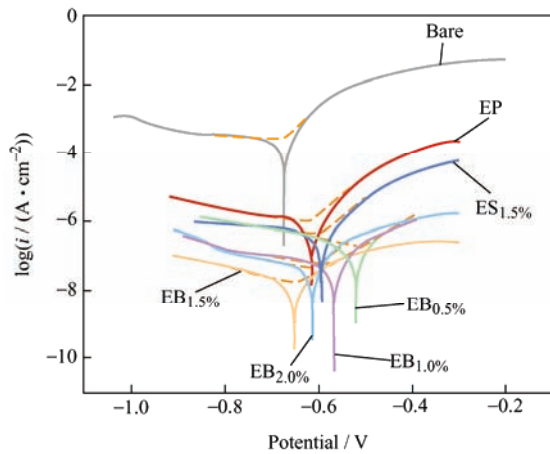


图7 Q235 碳钢以及分别涂有 EP、ES_{1.5%}、EB_{0.5%}、EB_{1.0%}、EB_{1.5%} 和 EB_{2.0%} 的 Q235 碳钢浸泡 1 d 的 Tafel 极化曲线

Fig. 7 Tafel Polarization curves of Q235 carbon steel sheet and Q235 carbon steel sheet coated with EP, ES_{1.5%}, EB_{0.5%}, EB_{1.0%}, EB_{1.5%} and EB_{2.0%} after immersion 1 d

由表 1 可以看出, ES_{1.5%} 的腐蚀电流密度 i_{corr} 为 $407.4 \text{ nA} \cdot \text{cm}^{-2}$, 腐蚀速率 v_{corr} 为 $4.737 \times 10^{-3} \text{ mm} \cdot \text{a}^{-1}$, 极化电阻 R_p 为 $84.31 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}^2$, 其防腐性能略优于纯环氧涂层 ($i_{\text{corr}}=1.005 \mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$, $v_{\text{corr}}=1.169 \times 10^{-2} \text{ mm} \cdot \text{a}^{-1}$, $R_p=31.86 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}^2$)。而

表 1 Q235 碳钢以及分别涂有 EP、ES_{1.5%}、EB_{0.5%}、EB_{1.0%}、EB_{1.5%} 和 EB_{2.0%} 的 Q235 碳钢在浸泡 1 d 的极化曲线参数

Table 1 Polarization curves parameters of Q235 carbon steel sheet and Q235 carbon steel sheet coated with EP, ES_{1.5%}, EB_{0.5%}, EB_{1.0%}, EB_{1.5%} and EB_{2.0%} after immersion 1 days

Samples	corrosion potential $E_{\text{corr}} / \text{mV}$	Corrosion current density $i_{\text{corr}} / (\text{A} \cdot \text{cm}^{-2})$	Anode slope $b_a / (\text{mV} \cdot \text{dec}^{-1})$	Cathode slope $b_c / (\text{mV} \cdot \text{dec}^{-1})$	Corrosion rate $v_{\text{corr}} / (\text{mm} \cdot \text{a}^{-1})$	Polarization resistance $R_p / (\text{k}\Omega \cdot \text{cm}^2)$	Inhibition efficiency $IE / \%$
Bare	-676.2	2.489×10^{-4}	78.11	-1 160	2.894	0.127 7	-
EP	-613.3	1.005×10^{-6}	84.83	-563.8	1.169×10^{-2}	31.86	99.60
ES _{1.5%}	-598.5	4.074×10^{-7}	93.81	-504.6	4.737×10^{-3}	84.31	99.84
EB _{0.5%}	-510.1	1.866×10^{-7}	135.4	-350.8	2.170×10^{-3}	227.3	99.93
EB _{1.0%}	-573.1	5.834×10^{-8}	123.4	-567.4	6.784×10^{-4}	754.4	99.98
EB _{1.5%}	-647.2	1.667×10^{-8}	135.9	-312.5	1.938×10^{-4}	2467	99.99
EB _{2.0%}	-611.9	4.613×10^{-8}	94.29	-438.3	5.364×10^{-4}	730.4	99.98

图 8 为 Q235 碳钢以及分别涂有 EP、ES_{1.5%}、EB_{0.5%}、EB_{1.0%}、EB_{1.5%} 和 EB_{2.0%} 的 Q235 碳钢在 3.5 wt.% NaCl 溶液中浸泡 1 d 的 Nyquist 图 (图 8a) 和 Bode 图 (图 8b)。Nyquist 图中半圆曲线的直径与极化电阻 Z 有关, 一般情况下曲线直径越大, 说明涂层材料的防腐性能越好, 而低频端阻抗值的大小在一定程度上揭示了涂层防腐性能的优劣。结合图 8 可以看出, 各试样阻抗曲线直径大小依次为: EB_{1.5%} > EB_{2.0%} > EB_{1.0%} > EB_{0.5%} > ES_{1.5%} > EP > Bare, 而 10^{-2} Hz 处的阻抗值 $Z_{0.01\text{Hz}}$ 大小依次为:

EB 普遍具有更低的腐蚀电流密度、更慢的腐蚀速率以及更高的极化电阻, 且随着 BTA@SPANI-POSS 含量的增高, 防腐性能逐渐增强, 当 BTA@SPANI-POSS 含量为 1.5% 时, EB_{1.5%} 具备最佳的防腐性能, 其腐蚀电流密度 i_{corr} 为 $16.67 \text{ nA} \cdot \text{cm}^{-2}$, 腐蚀速率 v_{corr} 为 $1.938 \times 10^{-4} \text{ mm} \cdot \text{a}^{-1}$, 极化电阻 R_p 为 $24.67 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}^2$, 当 BTA@SPANI-POSS 含量增加至 2.0% 时, EB_{2.0%} 的防腐性能开始降低。抑制效率 IE 呈现出相应的结果, 各试样抑制效率依次增大, EB_{1.5%} 具有最大的抑制效率, 而后抑制效率开始降低。其中 EP、ES_{1.5%}、EB_{0.5%}、EB_{1.0%}、EB_{1.5%}、EB_{2.0%} 的抑制效率分别为 99.60%、99.84%、99.93%、99.98%、99.99%, EB_{2.0%} 的抑制效率为 99.98%。ES_{1.5%} 由于其对水的沾湿性降低, 导致腐蚀介质浸入金属基体的难度增高, 防腐性能提升。EB_{1.5%} 防腐性能的进一步提高是由于负载的 BTA 被腐蚀介质浸出, 造成缓蚀作用, 在金属表面形成保护层的缘故, 而 EB_{2.0%} 防腐性能的降低是由于 BTA@SPANI-POSS 含量过高, 分散困难而发生团聚现象, 团聚现象的发生将最终导致涂层缺陷增多的结果^[28]。

EB_{1.5%} ($5.21 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}^2$) > EB_{2.0%} ($2.12 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}^2$) > EB_{1.0%} ($1.51 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}^2$) > EB_{0.5%} ($1.23 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}^2$) > EP ($0.523 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}^2$) > ES_{1.5%} ($0.481 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}^2$) > Bare ($8.79 \Omega \cdot \text{cm}^2$), 该测试结果能够与 Tafel 极化曲线结果相匹配。其中试样 EB_{1.5%} 的阻抗曲线直径和 $Z_{0.01\text{Hz}}$ 最大, 说明 1.5% BTA@SPANI-POSS 环氧涂层的防腐性能更强, 对基底具有良好的保护能力。一方面, 这是由于 BTA@SPANI-POSS 的存在降低涂层材料的表面能, 提高腐蚀性介质进入金属基底的难度, 另一方面, 是因为 BTA 的缓蚀作用在金属表面形成

一层保护层。值得注意的是, EB_{1.5%}和 EB_{2.0%}两件试样在 Nyquist 图中显示出两个电容性回路, 其中阻抗谱曲线左下部分为高频区, 代表电容性回路, 阻抗谱曲线右上部分为低频区, 代表电感性回路。电感性回路的出现是由于金属基底的溶解, 表明该试样金属基底已经开始遭受腐蚀, 这可能是 BTA@SPANI-POSS 含量过高引发团聚现象, 导致

涂层内部缺陷增加, 腐蚀介质通道增多的缘故。然而阻抗谱曲线显示, 其高频区的阻抗值巨大, 造成这一现象的原因是 BTA@SPANI-POSS 含量的增加导致 BTA 缓蚀能力提高, 从而降低金属基底受腐蚀介质的危害。EB_{1.5%}具备最佳的防腐性能, 是涂层对腐蚀性介质沾湿能力、涂层缺陷数量以及 BTA 缓蚀作用三者间相互耦合的结果。

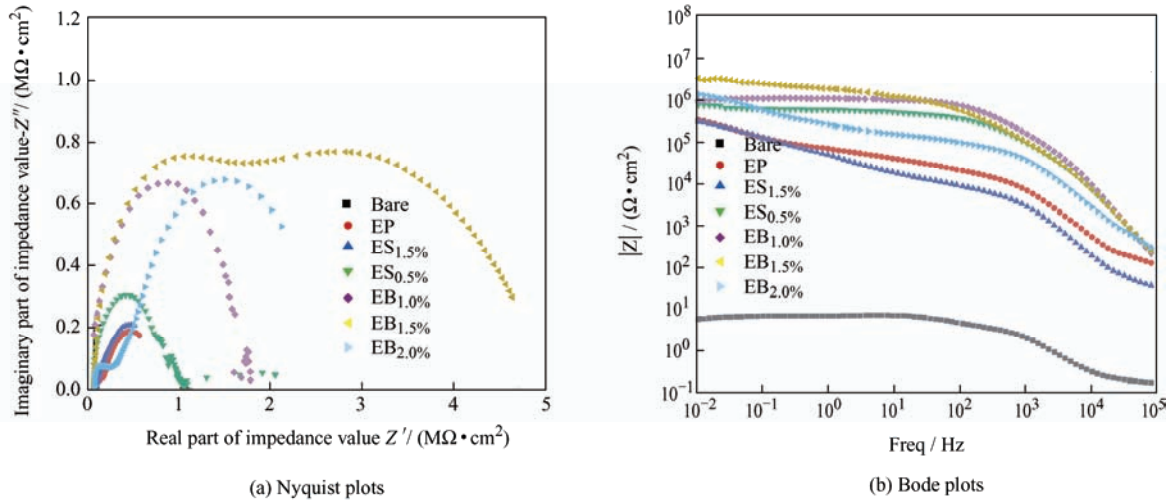


图 8 Q235 碳钢以及分别涂有 EP、ES_{1.5%}、EB_{0.5%}、EB_{1.0%}、EB_{1.5%}和 EB_{2.0%}的 Q235 碳钢在 3.5 wt.% NaCl 溶液中浸泡 1 d 的 EIS 阻抗谱

Fig. 8 EIS impedance spectrum of Q235 carbon steel sheet and Q235 carbon steel sheet coated with EP, ES_{1.5%}, EB_{0.5%}, EB_{1.0%}, EB_{1.5%} and EB_{2.0%} respectively immersed in 3.5 wt.% NaCl solution for 1 d

为进一步研究 BTA@SPANI-POSS 的存在对涂层防腐性能的影响, 使用 ZSimpWin 软件对电化学阻抗谱进行拟合。根据各试样阻抗谱特征建立相应的等效电路模型, 图 9 为裸露的 Q235 碳钢的等效电路模型 $R_s(R_{ct}Q_{dl})$ 以及分别涂有 EP、ES_{1.5%}、EB_{0.5%}、EB_{1.0%}、EB_{1.5%}和 EB_{2.0%}的 Q235 碳钢的等效电路模

型 $R_s(Q_c(R_c(R_{ct}Q_{dl})))$, 表 2 为 7 种试样在 3.5 wt.% NaCl 溶液中浸泡 1 d 的电化学阻抗参数。其中 R_s 代表溶液电阻; R_c 和 Q_c 分别代表涂层电阻和涂层恒定相位; R_{ct} 和 Q_{dl} 分别代表电荷转移电阻和双层恒定相位, 各参数的数值与涂层以及金属表面电化学反应有关; 其中恒定相位 Q 在 n_c 或 $n_{dl}=1$ 时等价于

表 2 Q235 碳钢以及分别涂有 EP、ES_{1.5%}、EB_{0.5%}、EB_{1.0%}、EB_{1.5%}和 EB_{2.0%}的 Q235 碳钢在 3.5 wt.% NaCl 溶液中浸泡 1 d 的电化学阻抗参数

Table 2 Electrochemical impedance parameters of Q235 carbon steel sheet and Q235 carbon steel sheet coated with EP, ES_{1.5%}, EB_{0.5%}, EB_{1.0%}, EB_{1.5%} and EB_{2.0%} respectively immersed in 3.5 wt.% NaCl solution for 1 d

Samples	R_s / Ω	Q_c		$R_c / k\Omega$	Q_{dl}		$R_{ct} / k\Omega$
		$Y_c / (S \cdot s^n \cdot cm^{-2})$	n_c		$Y_{dl} / (S \cdot s^n \cdot cm^{-2})$	n_{dl}	
Bare	24				2.067×10^{-4}	0.831 4	0.01
EP	117.8	1.291×10^{-8}	1	24.11	5.947×10^{-6}	0.348 7	19.58
ES _{1.5%}	31.91	3.507×10^{-8}	1	12.96	5.519×10^{-6}	0.533 7	873.9
EB _{0.5%}	97	8.511×10^{-8}	0.776 7	340.4	1.039×10^{-5}	0.999 7	584.3
EB _{1.0%}	141	3.546×10^{-10}	0.925 2	1621	3.059×10^{-7}	0.556 3	624.5
EB _{1.5%}	51	9.871×10^{-10}	1	969.3	1.176×10^{-7}	0.427 8	4039
EB _{2.0%}	62	2.629×10^{-9}	1	153.3	1.331×10^{-6}	0.488 9	4069

Notes: R_s is solution resistance, Q_a is constant phase of air layer, R_a is air layer resistance, Q_c is constant phase of coating, R_c is coating resistance, Q_{dl} is constant phase of double-layer, R_{ct} is charge transfer resistance, Y represents the proportional factor, n is adjustable parameter.

理想电容, 在 n_c 或 $n_c=0$ 时等价于理想电阻, n_c 或 n_c 处于 0 和 1 之间时, 恒定相位 Q 处于电容与电阻之间。就表 2 的拟合数据来看, 裸露的 Q235 碳钢表面的电荷转移电阻极小, 仅为 10.04Ω , 则表示 Q235 碳钢在腐蚀介质中将迅速发生电化学腐蚀, 完全不具备防腐性能。在 6 种涂敷有复合涂层的试样中, 就涂层电阻 R_c 来看, $EB_{1.0\%}$ 的涂层电阻 R_c 最高, 其次是 $EB_{1.5\%}$ 和 $EB_{0.5\%}$, 而后按照表格的排列顺序向两侧单调递减, 这一结果指出, $BTA@SPANI-POSS$ 在沾湿性和涂层缺陷方面的理论最佳添加量为 1.0%; 就电荷转移电阻 R_{ct} 来看, $EB_{2.0\%}$ 的电荷转移电阻 R_{ct} 最高, 剩余试样依次单调递减, 说明 $BTA@SPANI-POSS$ 含量的增加有利于 $BTA@SPANI-POSS$ 环氧涂层的抗腐蚀性能的提升, 证明 BTA 的存在确实起到缓蚀效果, 这也证实上述三种作用相互耦合的推论。

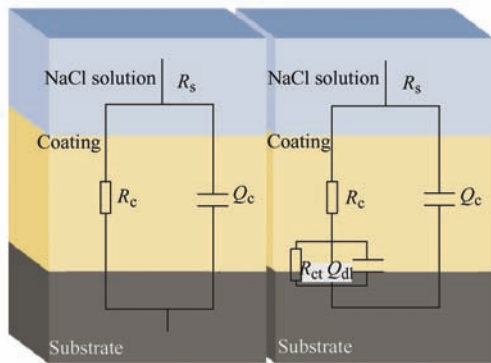
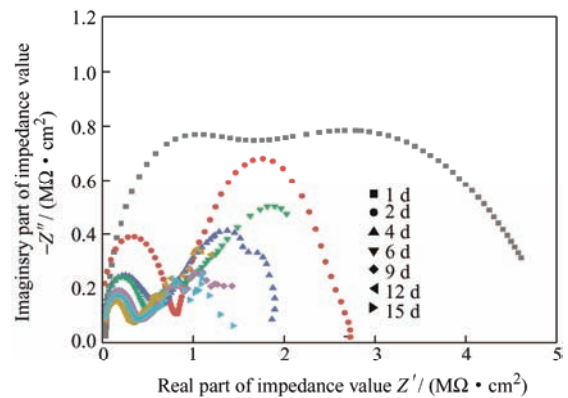


图 9 不同试样 3.5 wt.% NaCl 溶液中的等效电路

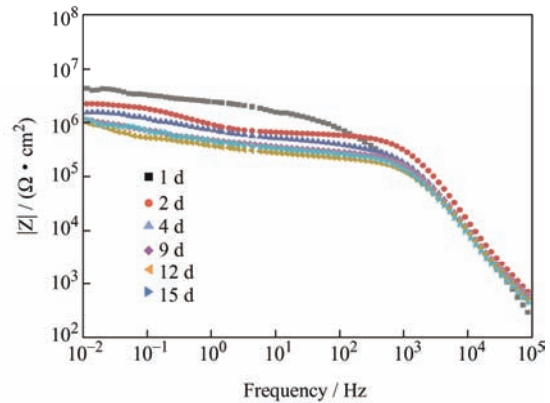
Fig. 9 Equivalent circuit in 3.5 wt.% NaCl solution of different samples

在腐蚀环境中的长期稳定性也是判断材料性能的重要指标。为了进一步探讨 $BTA@SPANI-POSS$ 环氧复合涂层在腐蚀性介质中的长期防腐性能, 将涂有 $EB_{1.5\%}$ 的 Q235 碳钢浸泡在 3.5 wt.% NaCl 溶液中 15 d, 然后分别在第 1、2、4、6、9、12、15 d 取出进行电化学测量。EIS 阻抗测试结果如图 10 所示, 随着浸泡时间的增加, $EB_{1.5\%}$ 的阻抗值总体呈现逐步降低的趋势, 1、2 d 降低的速度较大, 这是腐蚀介质沿涂层缺陷渗透进入涂层内部所致; 之后 4 至 15 d 的阻抗值下降速度缓慢, 说明浸泡 4 d 后腐蚀介质对涂层的渗透作用已经达到饱和, 之后转由 BTA 缓蚀剂承担防腐效果。由图 10b 所示, 浸泡试验进行至第 15 d 时, $EB_{1.5\%}$ 的 $Z_{0.01Hz}$ 反而出现阻抗增大的现象, 其原因有可能是涂层材料中

$BTA@SPANI-POSS$ 负载的 BTA 经由 3.5 wt.% NaCl 溶液浸泡后, 与碳钢金属基底发生络合反应, BTA 在碳钢基底反应生成 $BTA-Fe-BTA$ 络合物钝化膜, 从而赋予 $BTA@SPANI-POSS$ 环氧涂层对腐蚀较好的抗性, 因此 $BTA@SPANI-POSS$ 环氧涂层的整体阻抗值较大, 其具体过程见 2.3 节缓蚀机理。15 d 时 $EB_{1.5\%}$ 仍表现出良好的防腐效果, 其 $Z_{0.01Hz}$ 维持在 $1.4 M\Omega \cdot cm^2$ 以上, 其数值较之第 1 d 时的阻抗值保留 26.89%, 表现出优异的长期稳定性与防腐性能。



(a) Nyquist plots



(b) Bode plots

图 10 涂有 $EB_{1.5\%}$ 的 Q235 碳钢在 3.5 wt.% NaCl 溶液中浸泡 15 d 的 EIS 阻抗谱

Fig. 10 EIS impedance spectrum of Q235 carbon steel sheet coated with $EB_{1.5\%}$ immersed in 3.5 wt.% NaCl solution for 15 d

进一步比较 BTA 的负载与否对涂层防腐性能的影响发现, 与试样 $EB_{1.5\%}$ 形成明显对照。这里将涂有 $ES_{1.5\%}$ 的 Q235 碳钢浸泡在 3.5 wt.% NaCl 溶液中 15 d, 然后分别在第 1、2、4、6、9、12、15 d 取出进行电化学测量。EIS 阻抗测试结果如图 11 所示, 随着浸泡时间的增加, $ES_{1.5\%}$ 的阻抗值总体呈现快速降低的趋势。当浸泡时间达到 15 d 时, $ES_{1.5\%}$ 的 $Z_{0.01Hz}$ 下降至 $3.98 k\Omega \cdot cm^2$, 其数值较第 1 d 时的阻抗值仅保留 0.83%, 已不再具备防腐效果, 这说明 BTA 的存在, 对涂层长期防腐能力起到关键作用。

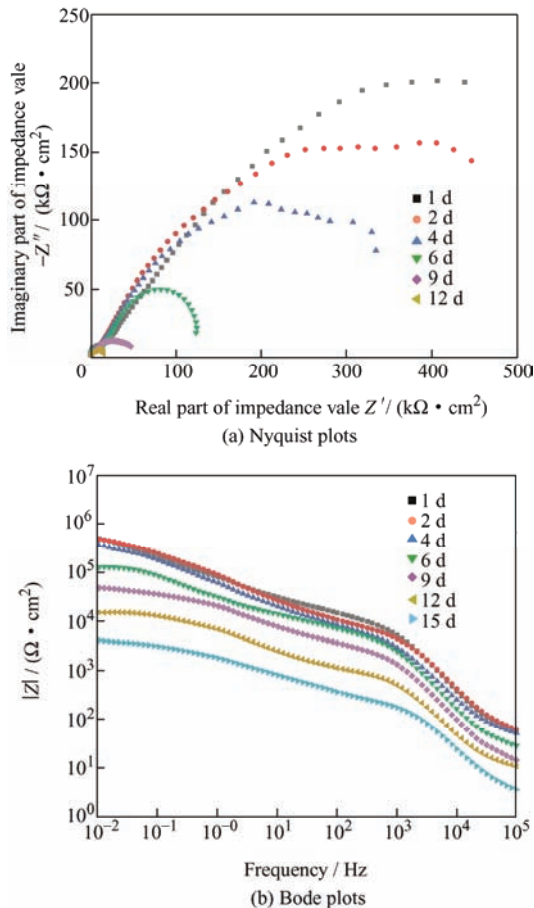
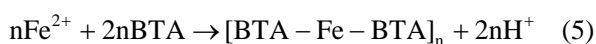


图 11 涂有 ES_{1.5%} 的 Q235 碳钢在 3.5 wt.% NaCl 溶液中浸泡 15 d 的 EIS 阻抗谱

Fig. 11 EIS impedance spectrum of Q235 carbon steel sheet coated with ES_{1.5%} immersed in 3.5 wt.% NaCl solution for 15 d

2.4 缓蚀机理

BTA@SPANI-POSS 的抑制机理如下: SPANI-POSS 的存在为 BTA 的负载提供良好的平台, SPANI-POSS 结构中大量存在的褶皱结构所带来的巨大比表面积以及 POSS 特有的笼型结构皆有助于缓蚀剂 BTA 的负载和扩散行为。BTA 的抑制作用包括两个方面, 一种是它可以溶于水并从缺陷部位迁移到碳钢基底表面与 Fe²⁺ 形成络合物, 形成的络合物将沉积在缺陷部位形成一层 BTA-Fe-BTA 络合物钝化膜并阻止水、氯离子和氧气的进一步扩散。缺陷位置生成 [BTA-Fe-BTA]_n 配合物的反应方程式如式(4)和式(5)所示。解离后的氢原子可以吸附在复合物表面或结合形成气相氢分子^[29]。



另一种是 BTA 能快速迁移到碳钢表面, 与 Fe 发生反应, 从而在未腐蚀区域形成较强的保护层,

其反应方程式如式(6)所示:



3 结论

通过在 SPANI-POSS 上负载缓蚀剂 BTA, 得到 BTA@SPANI-POSS, 并将其与环氧树脂共混得到 BTA@SPANI-POSS 环氧涂层材料, 最后涂敷在 Q235 碳钢上制备了复合环氧涂层, 并研究了 BTA@SPANI-POSS 的含量以及 BTA 存在与否对金属基底防腐性能的影响, 并得到以下结论:

(1) SPANI-POSS 具备较大的比表面积、存在密集内部空隙以及 POSS 特有的笼型结构而被用作负载缓蚀剂 BTA 的载体, 这些因素有助于其获得较高的缓蚀剂负载率, 同时促进缓蚀剂分子的释放作用, 并表现出较好的缓蚀作用。

(2) 电化学阻抗谱和塔菲尔极化曲线测试结果表明, 与未负载 BTA 的 SPANI-POSS 环氧涂层相比, 负载有 BTA 的 BTA@SPANI-POSS 环氧涂层具有更优良的保护能力和更长期的防腐效果, 其中 EB_{1.5%} 具有最低的腐蚀速率。

(3) 归因于 SPANI-POSS 与 BTA 之间的协同作用, 所制备的 BTA@SPANI-POSS 环氧涂层在浸泡过程中与碳钢基底发生络合反应, 从而起到长时间的保护作用, 在 3.5 wt.% NaCl 溶液中浸泡 15 d 的环氧涂层仍具有良好的防腐蚀效果。

参 考 文 献

- [1] SHVETA S, ASHISH K. Recent advances in metallic corrosion inhibition: A review[J]. Journal of Molecular Liquids, 2020, 322: 114862.
- [2] XIE P, HE Y, ZHONG F, et al. Cu-BTA complexes coated layered double hydroxide for controlled release of corrosion inhibitors in dual self-healing waterborne epoxy coatings[J]. Progress in Organic Coatings, 2021, 153: 106164.
- [3] TAN Z Y, WANG S, HU Z R, et al. PH-responsive self-healing anticorrosion coating based on a lignin microsphere encapsulating inhibitor[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2020, 59(7): 2657-2666.
- [4] LIU P, WANG Y G, ZHAO Y W, et al. Anti-corrosion mechanisms of 1, 2, 4-triazole and benzotriazole on the aluminum during chemical mechanical polishing process[J]. Materials Protection, 2019, 5: 6-11.
- [5] QUINET M, NEVEU B, MOUTARLIER V, et al.

- Corrosion protection of sol-gel coatings doped with an organic corrosion inhibitor: Chloranil[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2007, 58(1): 46-53.
- [6] ABDULLAYEV E, ABBASOV V, TURSUNBAYEVA A, et al. Self-healing coatings based on halloysite clay polymer composites for protection of copper alloys[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2013, 5(10): 4464-4471.
- [7] QIAN H C, XU D K, DU C W, et al. Dual-action smart coatings with a self-healing superhydrophobic surface and anti-corrosion properties[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2017, 5(5): 2355-2364.
- [8] MANPREET K, GWANGYUN T, MINHAN S, et al. Corrigendum to “3D printed stretching-dominated micro-trusses” [*Mater. Des.* 134(15) (2017) 272-280][J]. *Materials & Design*, 2018, 139(5): 587.
- [9] LAUCIRICA G, TOIMIL M, TRAUTMANN C, et al. Polyaniline for improved blue energy harvesting: Highly rectifying nanofluidic diodes operating in hypersaline conditions via one-step functionalization[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2020, 12(25): 1-27.
- [10] WIBOWO A, VYAS C, COOPER G, et al. 3D printing of polycaprolactone-polyaniline electroactive scaffolds for bone tissue engineering[J]. *Materials*, 2020, 13(3): 512.
- [11] LUO G F, XIE L L, HE M, et al. Flexible fabric gas sensors based on reduced graphene-polyaniline nanocomposite for highly sensitive NH_3 detection at room temperature[J]. *Nanotechnology*, 2021, 32(30): 305501.
- [12] ZHANG Y, PAN T, YANG Z J. Flexible polyethylene terephthalate / polyaniline composite paper with bending durability and effective electromagnetic shielding performance[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 389: 124433.
- [13] ZHOU N, WANG T, CHEN S H, et al. Conductive polyaniline hydrogel enhanced methane production from anaerobic wastewater treatment[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2021, 581: 314-322.
- [14] LIU L, ZHOU W, CHEN Y W, et al. Pressure-assisted synthesis of a polyaniline-graphite oxide (PANI-GO) hybrid and its friction reducing behavior in liquid paraffin (LP) [J]. *New Journal of Chemistry*, 2018, 42(2): 936-942.
- [15] ZHENG H Y, XU X X, XU S D, et al. The multiple effects of polyaniline additive to improve the efficiency and stability of perovskite solar cells[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2019, 7(15): 4441-4448.
- [16] KUNG Chuiyi, WANG Tzongliu, LIN Hungyin, et al. A high-performance covalently bonded self-doped polyaniline-graphene assembly film with superior stability for supercapacitors[J]. *Journal of Power Sources*, 2021, 490: 229538.
- [17] FAZLI S, NASIRPOURI F, KHATAMIAN M. Epoxy-matrix polyaniline / p-phenylenediamine-functionalised graphene oxide coatings with dual anti-corrosion and anti-fouling performance[J]. *RSC Advances*, 2021, 11(19): 11627-11641.
- [18] 高党鸽, 王平平, 吕斌, 等. POSS / 聚合物纳米复合材料制备方法的研究进展[J]. *材料学报*, 2019, 33(2): 550-557.
- GAO Dange, WANG Pingping, LÜ Bin, et al. Research progress in preparation methods of poss / polymer nanocomposite[J]. *Materials Review*, 2019, 33(2): 550-557. (in Chinese)
- [19] WU Y L, LI F, HUYNAN J N, et al. Low dielectric and high thermal conductivity epoxy nanocomposites filled with NH_2 -POSS / n-BN hybrid fillers[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2015, 132(19): 41951.
- [20] NI C H, NI G F, ZHANG L P, et al. Syntheses of silsesquioxane (POSS)-based inorganic / organic hybrid and the application in reinforcement for an epoxy resin[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2011, 362(1): 94-99.
- [21] MAO Y H, ZHOU W L, XU J J. Ultraviolet resistance modification of poly(p-phenylene-1, 3, 4-oxadiazole) and poly(p-phenylene terephthalamide) fibers with polyhedral oligomeric silsesquioxane[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2015, 132(41): 42643.
- [22] WU Y M, QIU H, SUN J W, et al. A silsesquioxane-based flexible polyimide aerogel with high hydrophobicity and good adsorption for liquid pollutants in wastewater[J]. *Journal of Materials Science*, 2021, 56(4): 1-13.
- [23] 段俊, 欧宝立, 郭艳. 共价功能化 POSS / PDMS 防腐复合涂层的研究[J]. *功能材料*, 2021, 52(3): 3115-3121.
- DUAN Jun, OU Baoli, GUO Yan. Research on covalent functionalized POSS / PDMS anticorrosive composite coating[J]. *Journal of Functional Materials*. 2021, 52(3): 3115-3121. (in Chinese)
- [24] GAHLOT S, GUPTA H, JHA P, et al. Enhanced electrochemical performance of stable SPES / SPANI composite polymer electrolyte membranes by enriched ionic nanochannels[J]. *Acs Omega*, 2017, 2(9): 5831-5839.
- [25] LIU X H, ZHANG D W, HOU P M, et al. Preparation and

- characterization of polyelectrolyte-modified attapulgite as nanocontainers for protection of carbon steel[J]. *Journal of The Electrochemical Society*, 2018, 165(13): 907-915.
- [26] YEH Tzuchun, HUANG Tsaocheng, HUANG Hsiuying, et al. Electrochemical investigations on anticorrosive and electrochromic properties of electroactive polyurea[J]. *Polymer Chemistry*, 2012, 3: 2209-2216.
- [27] HUANG Tsaocheng, YEH Tzucheng, HUANG Hsiuying, et al. Electrochemical investigations of the anticorrosive and electrochromic properties of electroactive polyamide[J]. *Electrochimica Acta*, 2012, 63: 185-191.
- [28] QIU S H, LI W, ZHENG W R, et al. Synergistic effect of polypyrrole-intercalated graphene for enhanced corrosion protection of aqueous coating in 3.5% NaCl solution[J]. *ACS Applied Materials Interfaces*, 2017, 9: 34294-34304.
- [29] GATTINONI C, MICHAELIDES A. Understanding corrosion inhibition with van der Waals DFT methods: The case of benzotriazole[J]. *Faraday Discussions*, 2015, 180: 439-458.

作者简介: 欧宝立, 男, 1976 年出生, 博士, 教授, 博士研究生导师。主要研究方向为机械摩擦学与表面技术、智能材料的设计、合成与应用。

E-mail: B.Ou@hnust.edu.cn

汪雨微, 男, 1997 年出生, 硕士研究生。主要研究方向为有机防腐涂层。

E-mail: 1987391720@qq.com