

doi: 10.11933/j.issn.1007-9289.20161222001

聚多巴胺修饰六方氮化硼及其环氧复合涂层的腐蚀行为

任思明^{1,2}, 崔明君^{1,2}, 赵海超¹, 王立平¹

(1. 中国科学院宁波材料技术与工程研究所 海洋新材料与应用技术重点实验室, 浙江 宁波 315201; 2. 中国科学院大学, 北京 100039)

摘要: 为了提高六方氮化硼在溶剂和有机涂层中的分散并探究其对环氧涂层耐蚀性能的影响, 采用聚多巴胺(PDA)修饰六方氮化硼改善其在溶剂和环氧涂层中分散性的方法, 通过SEM、TEM、XPS、Raman、TG表征了改性六方氮化硼的形貌、化学组成和热稳定性; 除此之外, 采用电化学方法研究了改性六方氮化硼掺入环氧复合涂层在3.5%NaCl溶液中的腐蚀行为。结果表明: 与环氧涂层相比, h-BN@PDA/环氧复合涂层在长效腐蚀测试过程中表现出更正的腐蚀电位(-0.1 V)、高的阻抗模值和涂层阻抗值($\sim 10^{10} \Omega \cdot \text{cm}^2$)、低的特征频率值($\sim 0.1 \text{ Hz}$); 且金属基底表面无明显腐蚀, 显示优异的抗腐蚀性能。这主要是因为纳米层状六方氮化硼的添加可以降低涂层的孔隙率并且能够延缓腐蚀介质的渗入, 进而提高了其耐腐蚀性能。

关键词: 多巴胺; 六方氮化硼; 开路电位; 电化学阻抗谱; 耐腐蚀性

中图分类号: TG174.46; TG174.36

文献标志码: A

文章编号: 1007-9289(2017)02-0098-08

Corrosion Behavior of Epoxy Coating Containing Poly-dopamine Modified Hexagonal Boron Nitride

REN Si-ming^{1,2}, CUI Ming-jun^{1,2}, ZHAO Hai-chao¹, WANG Li-ping¹

(1. Key Laboratory of Marine Materials and Related Technologies, Ningbo Institute of Materials Technology and Engineering, Chinese Academy of Sciences, Ningbo 315201, Zhejiang; 2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039)

Abstract: In order to improve the dispersion of hexagonal boron nitride (h-BN) in the solvents and organic matrix, and to investigate the effect of h-BN on the corrosion resistance of epoxy coating, polydopamine was modified on the h-BN to achieve the well dispersion stability of h-BN in the solvents and epoxy coating. The corresponding morphology, chemical composition and thermal stability were characterized by SEM, TEM, XPS, Raman spectrum and TG. In addition, the corrosion behavior of the epoxy coating and h-BN@PDA/epoxy coating was investigated in 3.5%NaCl solution by electrochemical measurements. The results indicate that h-BN@PDA/epoxy composite coating exhibits nobler open circuit potential (-0.1 V), higher impedance modulus and coating resistance ($\sim 10^{10} \Omega \cdot \text{cm}^2$), lower breakpoint frequency ($\sim 0.1 \text{ Hz}$) than those of the epoxy coating during long time immersion in 3.5 % NaCl solution. Furthermore, very little corrosion is found at the substrate surface coated with h-BN@PDA/epoxy composite coating, indicating the outstanding corrosion resistance of the composite coating. Addition of h-BN nanosheets can reduce the coating's porosity and inhibit the penetration of corrosive medium, which helps to improve the corrosion resistance of the composite coating.

Keywords: dopamine; hexagonal boron nitride; open circuit potential; electrochemical impedance spectroscopy; corrosion resistance

收稿日期: 2016-12-22; 修回日期: 2017-03-14

网络出版日期: 2017-03-16 13:20; 网络出版地址: <http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.3905.TG.20170316.1320.002.html>

通讯作者: 王立平(1980—), 男(汉), 研究员, 博士; 研究方向: 碳基薄膜固体润滑材料; E-mail: wangliping@nimte.ac.cn

基金项目: 国家重点基础研究发展计划(973计划)(2014CB643302)

Fund: Supported by National Key Basic Research Program of China (973 Program)(2014CB643302)

引文格式: 任思明, 崔明君, 赵海超, 等. 聚多巴胺修饰六方氮化硼及其环氧复合涂层的腐蚀行为[J]. 中国表面工程, 2017, 30(2): 98-105.

REN S M, CUI M J, ZHAO H C, et al. Corrosion behavior of epoxy coating containing poly-dopamine modified hexagonal boron nitride[J]. China Surface Engineering, 2017, 30(2): 98-105.

0 引言

随着人类对海洋资源不断的深入开发,金属材料尤其是钢铁材料,被越来越多地应用到海上装备和工作设施中,金属材料的海洋腐蚀问题也逐渐暴露出来,其中包括:金属与海水介质间的电化学腐蚀,波、浪、潮、流对金属构件的低频冲击腐蚀,以及海洋微生物、附着生物及它们的代谢产物的生物污损腐蚀等。为防止海洋腐蚀对金属构件造成的破坏,在金属表面进行涂料涂装能够有效地延缓金属的腐蚀,延长其使用寿命。其中,环氧树脂具有高模量、高强度和耐化学性等优点,成为当前使用最为广泛的热固性高分子之一,并在腐蚀防护领域得到了大规模的产业化应用^[1]。然而,环氧树脂在固化过程中不可避免地会产生一些微孔或缺陷,使得在长期的腐蚀环境下不能很好地抑制腐蚀介质的渗入,进而使得金属基底发生腐蚀,缩短使用寿命。

因此,研究人员已通过不同的方法来改善环氧树脂的腐蚀防护性能。其中,在环氧树脂中添加纳米填料是最常用且有效的方法之一。据报道粘土^[2],玻璃鳞片^[3],石墨烯^[4-5]等层状材料已作为纳米填料添加到有机涂层中,使涂层表现出优异的阻隔性能,提高了对基底的腐蚀防护性能。这主要是因为层状纳米填料可以遮蔽微孔,降低涂层的孔隙率,延长腐蚀介质扩散通道,进而提高涂层的腐蚀防护性能。

六方氮化硼(h-BN),又称为“白石墨烯”,因其良好的热稳定性,高的绝缘性和化学惰性而受到研究学者的广泛关注^[6-9]。尤其是六方氮化硼优异的化学稳定性使其在腐蚀防护方面具有广阔的应用前景^[10-12]。Shen等已经报道了CVD生长在铜基底上的六方氮化硼薄膜表现出优异的长效耐腐蚀性能^[13]。然而该方法并不能大面积的生产,应用受限。如果将六方氮化硼添加到有机涂层中,同时利用六方氮化硼的阻隔性能和环氧树脂的易涂装性,可实现其在腐蚀防护领域的大规模应用^[10]。然而,六方氮化硼容易团聚,与环氧树脂的相容性较差,这限制了其应用。因此,对六方氮化硼进行改性,提高其在环氧树脂的相容性是解决该问题的关键。

通常改善六方氮化硼分散性的方法主要有非共价键法(通过分子间相互作用实现六方氮化硼良

好的分散)^[14]和共价键法(在六方氮化硼上修饰亲水或亲油基团实现其水溶性或油溶性)^[7, 15-16]。Wu等报道了聚多巴胺修饰的六方氮化硼在水溶液中表现出良好的分散性,且将其添加到有机涂层中,涂层的热稳定性和力学性能得到极大地提高^[17-18]。这主要是因为多巴胺自聚后与六方氮化硼之间存在相互作用,进而改善了其分散性。

因此,文中采用温和的多巴胺改性方法对六方氮化硼进行修饰,提高其与环氧树脂的分散性和相容性;通过在环氧树脂中改性的六方氮化硼(h-BN@PDA)制备了环氧复合涂层;并通过电化学方法和SEM研究了环氧复合涂层对金属基底的腐蚀防护性能和防护机理。

1 试验与方法

1.1 材料与试剂

Q235钢块、环氧树脂(江苏吴江合力树脂厂)、多巴胺盐酸盐(DA·HCl)、三羟甲基氨基甲烷(tris)(分析纯,阿拉丁试剂);氯化钠(国药);六方氮化硼(Sigma-Aldrich,粒径尺寸约为~1 μm,纯度为98%)。

1.2 样品制备过程

1.2.1 六方氮化硼的修饰

多巴胺修饰六方氮化硼的过程按文献^[17-18]进行反应。首先将0.726 g tris-HCl溶于600 mL去离子水中,并调节pH值至8.5;之后加入1.2 g多巴胺盐酸盐。随后加入3 g六方氮化硼粉末,超声3 h使其分散均匀。然后混合溶液在60 °C下搅拌反应12 h,以促进多巴胺分子在氮化硼纳米片周围的自聚。反应完成后,将混合溶液抽滤并用去离子水洗涤多次。最后,将所得产物在60 °C下真空干燥12 h。所得灰棕色产物,表明聚多巴胺已成功修饰在氮化硼纳米片上,简称为h-BN@PDA。

1.2.2 涂层制备

采用Q235碳钢(1 cm×1 cm×1 cm)作为电极来表征涂层的电化学腐蚀性能,除涂装面外,其余面用环氧树脂封装。涂装前用乙醇擦拭电极表面除去可能存在的灰尘或杂质。使用前用SiC砂纸将涂装面抛光,并在乙醇中超声30 min除去表面油污及杂质,之后置于干燥器中干燥。

称取0.05 g h-BN@PDA粉末在无水乙醇中超声分散1 h,使h-BN@PDA纳米片在无水乙醇中分

散均匀。随后加入8.00 g环氧树脂, 超声分散30 min 以使h-BN@PDA在环氧树脂中分散均匀。待h-BN@PDA在环氧树脂中分散均匀后, 通过旋转蒸发除去过量的无水乙醇。最后加入2.00 g固化剂 [$m(\text{环氧树脂}) : m(\text{固化剂}) = 4 : 1$], 搅拌均匀后用线棒涂布器在Q235碳钢电极上涂装成膜, 在空气中固化24 h后, 涂膜厚度约为 $(10 \pm 2) \mu\text{m}$, 简称为0.5%h-BN@PDA/环氧复合涂层。按照相同方法制备了环氧涂层。其中0.5%为h-BN占总量的质量分数, 即 $m_{\text{h-BN@PDA}} / (m_{\text{环氧树脂}} + m_{\text{固化剂}} + m_{\text{h-BN@PDA}}) = 0.5\%$ 。

1.3 表征方法及设备

采用场发射扫描电子显微镜(FESEM, S4800)和TF20高分辨透射电子显微镜(TEM, Tecnai F20)对h-BN@PDA进行形貌观察; 采用X射线光电子能谱仪(Axis Ultra, 英国)检测样品的元素组成; 并利用拉曼光谱(Raman, Renishaw inVia Reflex)对样品进行表征; 利用热重分析仪(Diamond TG/DTA)来检测样品的热稳定性, 其中称取5 mg样品盛于 Al_2O_3 坩埚中, 加热温度为室温至 800°C , 加热速率为 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 。并采用SEM对环氧复合涂层的断面形貌进行表征, 以观察h-BN@PDA的分散性。

1.4 腐蚀表征

为模拟海洋环境, 主要在3.5%NaCl溶液中评价涂层的耐腐蚀性。采用上海辰华CHI660-E电化学工作站, 以电化学交流阻抗分析EP以及h-BN@PDA/EP的腐蚀行为。试验采用经典的三电极体系进行测试, 其中饱和甘汞电极为参比电极, 铂片电极为对比电极, 样品为工作电极。测试前, 样品在腐蚀介质中浸泡30 min以使样品的开路电位达到稳定状态。电化学阻抗谱测试频率范围为 $10 \text{ mHz} \sim 100 \text{ kHz}$, 扰动幅值为10 mV, 采用Zview软件对试验结果进行拟合。每种涂层分别有3个平行样进行测试, 以保证试验的重复性。测试完成后, 将涂层从基底表面除去, 利用扫描电子显微镜和EDS能谱仪对基底表面进行形貌观察和元素分析。

2 结果与讨论

2.1 h-BN修饰及表征

图1为聚多巴胺修饰氮化硼的反应机理。六方

氮化硼主要是由交替的B原子和N原子组成的六方结构, 它与多巴胺的苯环之间存在 $\pi-\pi$ 堆积相互作用和范德华相互作用, 并且在弱碱性环境下, 多巴胺分子可以发生亲核反应和分子间重排, 导致多巴胺在h-BN表面上发生聚合, 形成h-BN@PDA。另外还可以发现h-BN在修饰之前在水和无水乙醇中的分散性很差, 容易发生团聚最后沉淀在底部; 而h-BN@PDA在水和无水乙醇中的分散稳定性大大提高, 这主要归因于聚多巴胺含有大量亲水性的邻苯二酚基团和氨基, 进而使得h-BN能够稳定分散在水中。

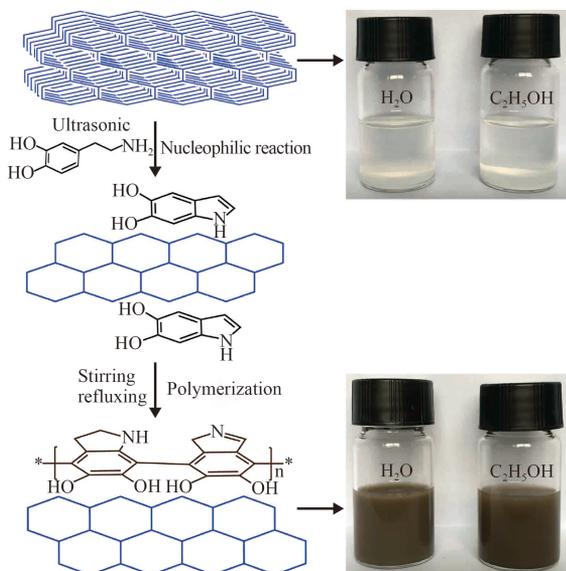
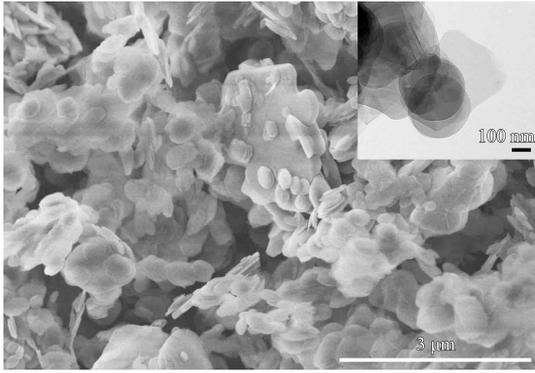


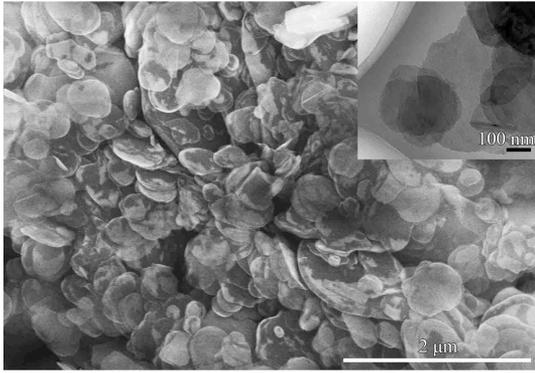
图1 h-BN与多巴胺的反应机理及在水和乙醇中的分散状况
Fig.1 Reaction mechanism of h-BN with dopamine, and corresponding dispersion images of h-BN and h-BN@PDA in water and ethanol

图2为原始h-BN和h-BN@PDA的形貌对比。由图2(a)可以发现原始h-BN以较厚的多层存在, 片层结构不是很明显, 而h-BN@PDA层状结构明显, 以较薄的多层存在(图2(b))。通过TEM形貌也可以发现原始h-BN边缘较光滑(图2(a)), 而h-BN经过多巴胺修饰之后, 边缘变得粗糙, 主要因为边缘覆盖了非共价键聚合的PDA(图2(b)(c))。

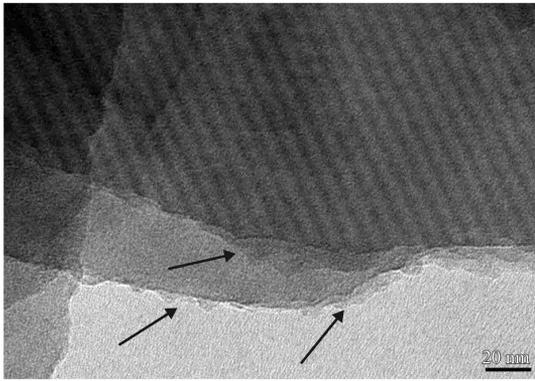
通过XPS对修饰前后元素含量进行分析, 可以发现原始h-BN的B、N、C、O的原子数分数分别为35.64%, 48.07%, 4.23%和12.06%; 而对h-BN@PDA来说, 由于多巴胺的引入, C和O元素含量显著增加(图3)。



(a) SEM and TEM of pristine h-BN



(b) SEM and TEM of h-BN@PDA



(c) HRTEM image of h-BN@PDA

图2 原始h-BN和h-BN@PDA的SEM形貌和TEM形貌

Fig.2 Morphologies and TEM images of pristine h-BN and h-BN@PDA

图4(a)为原始h-BN和h-BN@PDA拉曼光谱。从图中可以观察到h-BN的特征峰在 $1\ 366\ \text{cm}^{-1}$ 处;多巴胺修饰后, h-BN的特征峰发生明显的位移, 位于 $1\ 344\ \text{cm}^{-1}$ 处, 并且在 $1\ 573\ \text{cm}^{-1}$ 处出现了一个新峰, 这主要是由多巴胺自聚后其邻苯二酚羟基变形导致的^[17-18]。

除此之外, 样品的热重分析也同样可表明多巴胺已成功修饰在h-BN上。通过对比h-BN和h-BN@PDA的失重量, 可以得到h-BN上PDA的质量分数约为13%。

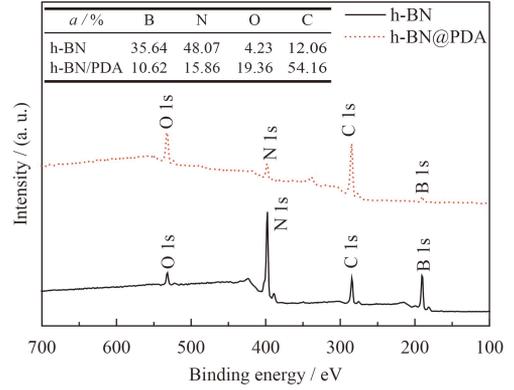
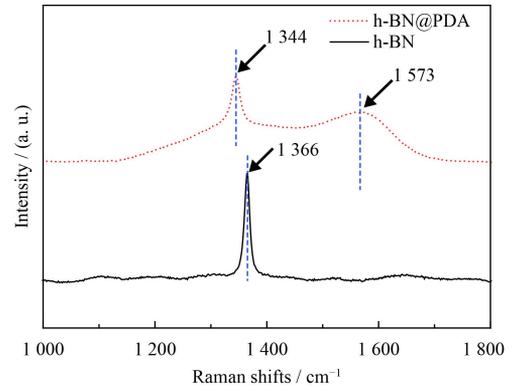
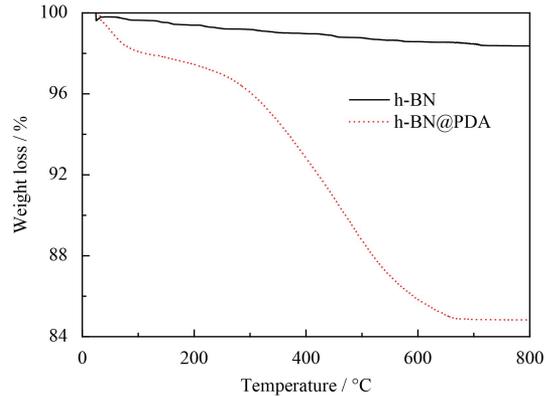


图3 原始h-BN和h-BN@PDA的XPS图谱

Fig.3 XPS of pristine h-BN and h-BN@PDA



(a) Raman spectra



(b) TG

图4 原始h-BN和h-BN@PDA的拉曼光谱及热失重曲线

Fig.4 Raman spectra and thermal degradation of pristine h-BN and h-BN@PDA

2.2 涂层的耐腐蚀性能

2.2.1 h-BN@PDA在涂层中的分散性

腐蚀测试前利用SEM对h-BN@PDA在环氧涂层中的分散性进行表征。图5为环氧复合涂层不同放大倍数的断面形貌。与纯环氧涂层相比^[19], h-BN@PDA的加入抑制了涂层断面的裂纹扩展。另外

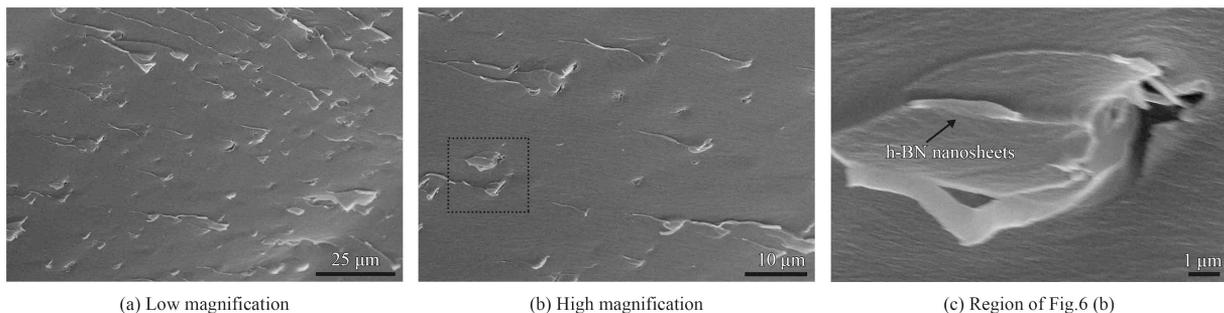


图5 0.5% h-BN@PDA/环氧复合涂层的断面形貌

Fig.5 Fracture morphologies of 0.5% h-BN@PDA/epoxy composite coating

也可以发现h-BN@PDA在复合涂层中分散相对均匀, 随放大倍数的增加, 可以观察到h-BN纳米片。

2.2.2 涂层的腐蚀电位

图6为环氧涂层和0.5%h-BN@PDA/环氧复合涂层在3.5%NaCl溶液中腐蚀电位随浸泡时间的变化曲线。结果显示: ①两种涂层在浸泡4 h时, 开路电位相差不大; ②随浸泡时间延长, 环氧涂层的腐蚀电位发生负移, 最后趋于稳定(约-0.45 V); ③0.5%h-BN@PDA/环氧复合涂层的腐蚀电位略有降低, 但始终高于环氧涂层, 约为-0.1 V。这表明h-BN@PDA/环氧复合涂层能够有效地阻隔腐蚀介质渗入, 保护金属基底免于腐蚀。这主要是由于层状的h-BN起到迷宫效应, 延长了腐蚀介质扩散路径, 进而抑制腐蚀介质的渗入。

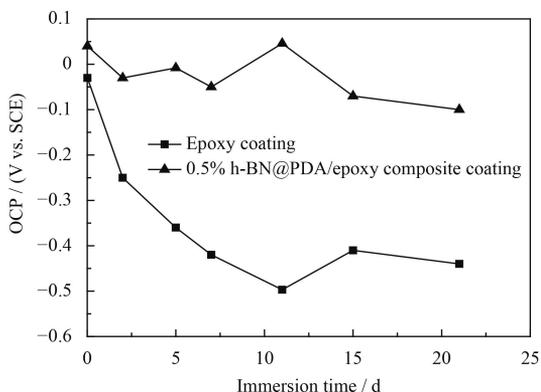


图6 环氧涂层与0.5% h-BN@PDA/环氧复合涂层的腐蚀电位随浸泡时间的变化

Fig.6 Variation of open circuit potential(OCP) as a function with immersion time for epoxy coating and 0.5% h-BN@PDA/epoxy composite coating

2.2.3 涂层的电化学阻抗谱

图7(a)(b)为环氧涂层在3.5%NaCl溶液中浸泡不同时间的电化学阻抗谱。在浸泡初期(4~48 h), 环氧涂层的阻抗谱基本上表现为一个时间常数,

这表明该阶段涂层能够有效地阻隔腐蚀介质与金属基底的接触, 保护金属基底免受腐蚀, 涂层阻抗模值较大($10^{10} \Omega \cdot \text{cm}^2$), 具有很好的屏蔽作用。随着浸泡时间的延长(120~264 h), 阻抗模值明显降低($\sim 10^9 \Omega \cdot \text{cm}^2$), 但仍表现为一个时间常数, 表明腐蚀介质沿着环氧涂层中微孔和缺陷不断向金属基底渗入, 涂层屏蔽作用降低; 因此, 从浸泡初期至此, 环氧涂层在3.5%NaCl溶液中的等效电路图如图7(c)表示, 其中 R_s 为电解质溶液电阻, R_c 和 CPE_c 分别为涂层阻抗及涂层电容。当浸泡时间达360 h时, 环氧涂层阻抗谱上已出现两个时间常数, 表明腐蚀介质已经渗入至金属基底表面, 引起基底表面的局部腐蚀, 生成的腐蚀产物能够阻塞微孔, 进而抑制腐蚀反应进行。然而腐蚀产物膜不稳定, 随着浸泡时间的继续增加, 腐蚀介质不断渗入涂层, 当浸泡时间为504 h时, 阻抗模值急剧下降($\sim 10^6 \Omega \cdot \text{cm}^2$), 涂层失效。因此, 在浸泡后期, 环氧涂层在3.5% NaCl溶液中的等效电路图可用图7(d)表示, 其中 R_{ct} 和 CPE_{dl} 分别为电荷转移电阻和金属表面的双电层电容。

图8(a)和8(b)为0.5% h-BN@PDA/环氧复合涂层在3.5% NaCl溶液中浸泡不同时间的电化学阻抗谱。0.5% h-BN@PDA/环氧复合涂层在整个浸泡过程中阻抗模值变化很小, 且表现为一个时间常数, 等效电路图如图8(c)所示(电路元件物理意义与图7(c)相同)。这表明h-BN@PDA的添加极大地降低了涂层内部的微孔, 提高了涂层的阻隔性能, 有效地抑制了腐蚀介质在涂层中的扩散, 提高了涂层的腐蚀防护性能。

除此之外, 涂层/金属体系的耐腐蚀性也可通过阻抗谱上的特征频率值 f_0 来进行评价。特征频率值通常是指相位角为 45° 时对应的频率值^[20]。特征

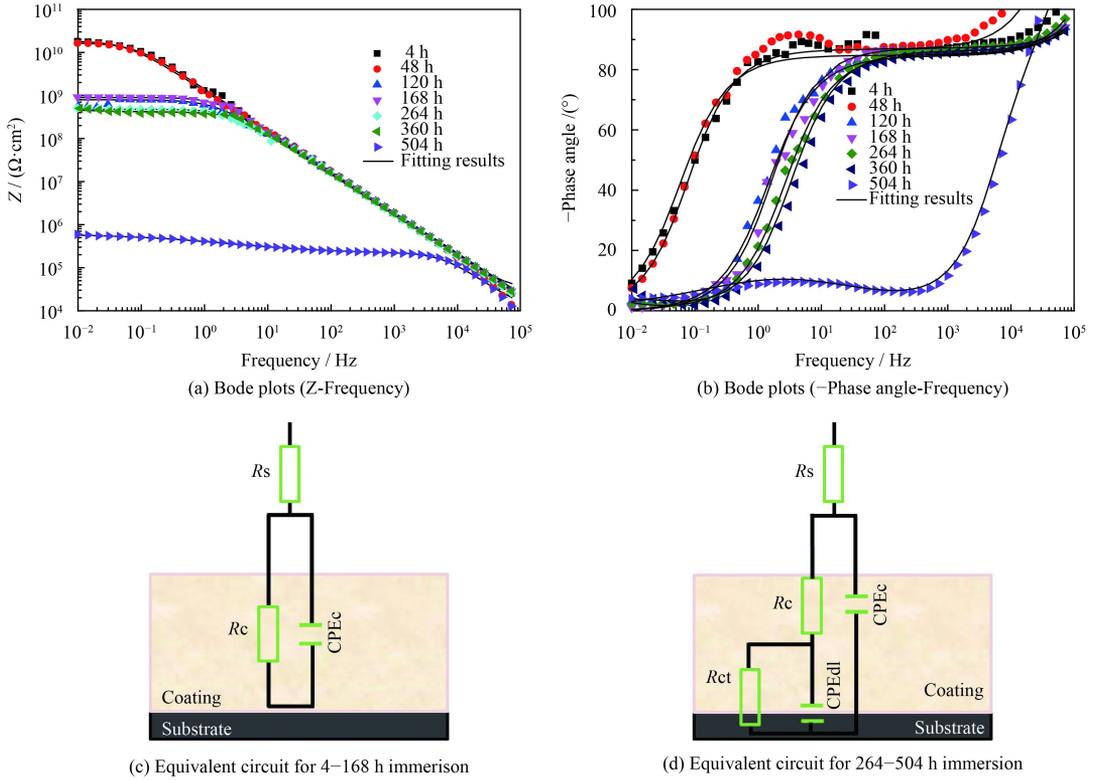


图 7 环氧涂层在3.5%NaCl溶液中浸泡不同时间的电化学阻抗谱图和相应的等效电路图

Fig.7 EIS plots of epoxy coating at different immersion time in 3.5% NaCl solution and corresponding equivalent circuits

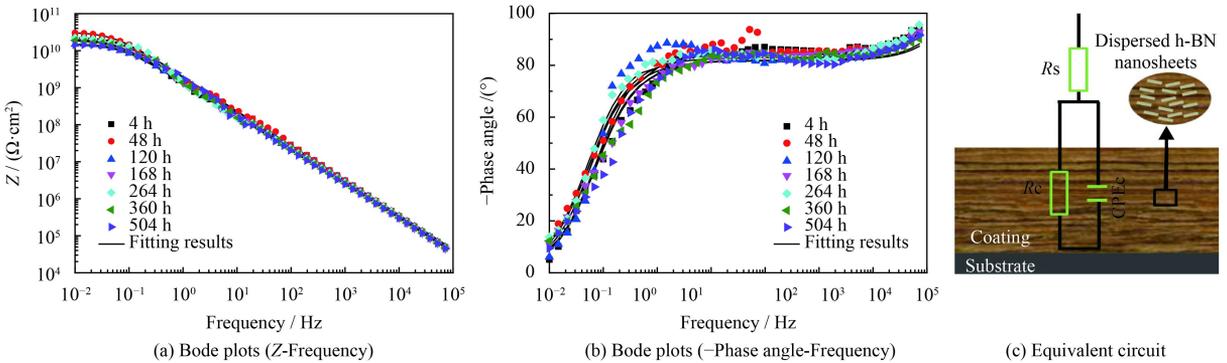


图 8 0.5% h-BN@PDA/环氧复合涂层在3.5% NaCl溶液中浸泡不同时间的电化学阻抗谱图和相应的等效电路图

Fig.8 EIS plots of 0.5% h-BN@PDA/epoxy composite coating at different immersion time in 3.5% NaCl solution and corresponding equivalent circuit

频率值与电极表面的电化学活性表面积(剥离面积)相关, 一般来说, 剥离面积越大, 特征频率值越大。图9为环氧涂层与0.5% h-BN@PDA/环氧复合涂层的特征频率随浸泡时间变化曲线, 可见环氧涂层的特征频率值随浸泡时间的增加而增大, 表明浸泡过程中环氧涂层与金属基底之间剥离面积不断增加; 而0.5% h-BN@PDA/环氧复合层特征频率值在整个浸泡过程中无显著变化, 表明涂层与金属基底之间未发生剥离。这也侧面表明

0.5% h-BN@PDA/环氧复合涂层与金属基底具有更好的附着力。通过等效电路拟合得到环氧涂层与0.5% h-BN@PDA/环氧复合涂层的涂层阻抗 R_c 随浸泡时间的变化规律, 如图10所示。从图中可以看出环氧涂层的涂层阻抗随浸泡时间不断降低, 最后失效, 涂层阻抗达到最低值, 而0.5% h-BN@PDA/环氧复合涂层的涂层阻抗在整个浸泡过程中变化很小; 因此0.5% h-BN@PDA/环氧复合涂层具有更好的腐蚀防护性能。

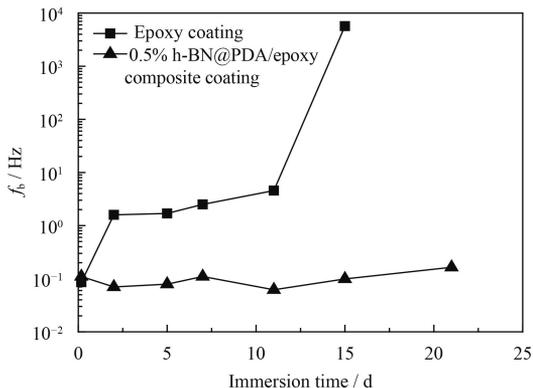


图9 环氧涂层与0.5% h-BN@PDA/环氧复合涂层的特征频率随浸泡时间变化曲线

Fig.9 Evolution of breakpoint frequency with immersion time for epoxy coating and 0.5% h-BN@PDA/epoxy composite coating

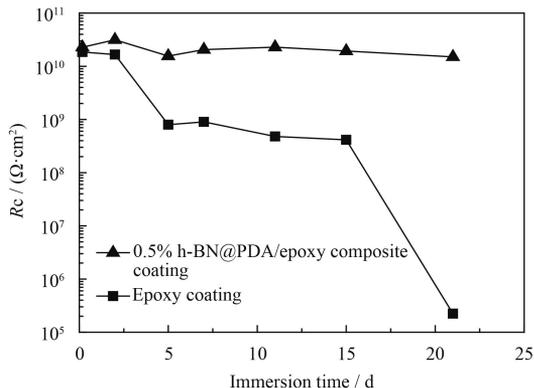


图10 环氧涂层与0.5% h-BN@PDA/环氧复合涂层的涂层阻抗随浸泡时间变化曲线

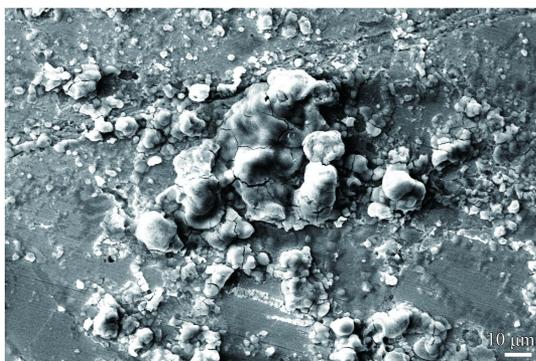
Fig.10 Time dependence of resistance R_c of epoxy coating and 0.5% h-BN@PDA/epoxy composite coating

2.2.4 涂层的腐蚀表面分析

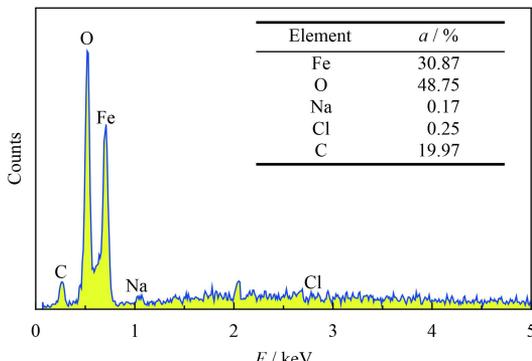
腐蚀测试结束后，将涂层从金属基底表面除去(样品表面涂层的移除主要是通过测定涂层附着力的拉开法进行)，对金属基底表面的腐蚀情况进行分析。

图11为金属基底表面的腐蚀情况及相应的元素含量分布。结果显示：环氧涂层涂布的金属基

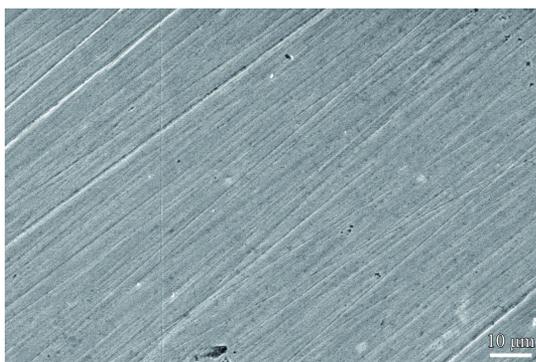
底表面已发生严重的腐蚀，且O、Na和Cl的原子数分数分别为48.75%、0.17%和0.25%；而0.5% h-BN@PDA/环氧复合涂层涂布的金属基底表面无明显腐蚀，抛光存在的痕迹依然存在，O、Na和Cl的原子数分数分别为5.49%、0.40%和0.08%。对比可发现添加h-BN@PDA后，腐蚀介质在涂层中的扩散被抑制，涂层的阻隔性能较之前大大提高。



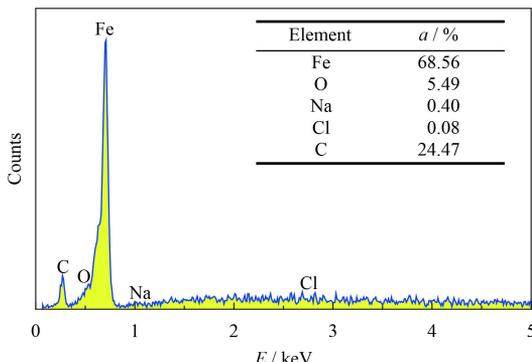
(a) SEM, epoxy coating



(b) EDS, epoxy coating



(c) SEM, h-BN@PDA/epoxy coating



(d) EDS, h-BN@PDA/epoxy coating

图11 金属基底的腐蚀表面形态及元素分布图谱(已除去表面涂层)

Fig.11 Morphologies and EDS spectra of corroded substrate surface after 21 d of immersion (coating has been peeled off)

3 结 论

(1) 利用聚多巴胺对六方氮化硼进行修饰,其中通过TG曲线可以发现修饰的PDA的质量分数约为13%;另外PDA的修饰实现了六方氮化硼在水及无水乙醇中的良好分散,并成功将h-BN@PDA添加到环氧涂层中。

(2) 0.5% h-BN@PDA/环氧复合涂层在浸泡504 h后仍表现出更正的腐蚀电位(-0.1 V)、高阻抗模值和阻抗值($\sim 10^{10} \Omega \cdot \text{cm}^2$)、低特征频率值(~ 0.1 Hz);且金属基底表面无明显腐蚀,具有优异的抗腐蚀性能。表明h-BN@PDA的添加使得环氧涂层的阻隔性能得到极大提高,延缓了水、氧气以及Cl⁻的渗入,进而对基底起到了良好的保护作用。

参考文献

[1] LIU D, ZHAO W, LIU S, et al. Comparative tribological and corrosion resistance properties of epoxy composite coatings reinforced with functionalized fullerene C60 and graphene[J]. *Surface & Coatings Technology*, 2016, 286: 354-364.

[2] ARIANPOUYA M, NEMATOLLAHI M, ARIANPOUYA N, et al. Novel properties of a conductive polymeric coating with an insulating nanoadditive[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2016, 90: 369-379.

[3] SATHIYANARAYANAN S, AZIM S S, VENKATACHARI G. Corrosion protection coating containing polyaniline glass flake composite for steel[J]. *Electrochimica Acta*, 2008, 53(5): 2087-2094.

[4] MERISALU M, KAHRO T, KOZLOVA J, et al. Graphene-polypyrrole thin hybrid corrosion resistant coatings for copper[J]. *Synthetic Metals*, 2015, 200(200): 16-23.

[5] CHANG C H, HUANG T C, PENG C W, et al. Novel anti-corrosion coatings prepared from polyaniline/graphene composites[J]. *Carbon*, 2012, 50(14): 5044-5051.

[6] PAKDEL A, ZHI C, BANDO Y, et al. Low-dimensional boron nitride nanomaterials[J]. *Materials Today*, 2012, 15(6): 256-265.

[7] KUMARI S, SHARMA O P, GUSAIN R, et al. Alkyl-chain-grafted hexagonal boron nitride nanoplatelets as oil-dispersible additives for friction and wear reduction[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2015, 7(6): 3708-3716.

[8] LIN Y, WILLIAMS T V, CONNELL J W. Soluble, exfoliated hexagonal boron nitride nanosheets[J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2009, 1(1): 277-283.

[9] YI M, SHEN Z, ZHAO X, et al. Boron nitride nanosheets as oxygen-atom corrosion protective coatings[J]. *Applied Physics Letters*, 2014, 104(14): 143101.

[10] HUSAIN E, NARAYANAN T N, TAHA-TIJERINA J J, et al. Marine corrosion protective coatings of hexagonal boron nitride thin films on stainless steel[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2013, 5(10): 4129-4135.

[11] LI L H, XING T, CHEN Y, et al. Boron nitride nanosheets for metal protection[J]. *Advanced materials interfaces*, 2014, 1(8): 1-6.

[12] SARKAR N, SAHOO G, DAS R, et al. Anticorrosion performance of three-dimensional hierarchical PANI@BN nanohybrids[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2016, 55(11): 2921-2931.

[13] SHEN L, ZHAO Y, WANG Y, et al. A long-term corrosion barrier with an insulating boron nitride monolayer[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2016, 4(14): 5044-5050.

[14] GAO Z, ZHI C, BANDO Y, et al. Isolation of individual boron nitride nanotubes via peptide wrapping[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2010, 132(14): 4976-4977.

[15] ZHI C Y, BANDO Y, TERAO T, et al. Chemically activated boron nitride nanotubes[J]. *Chemistry-An Asian Journal*, 2009, 4(10): 1536-1540.

[16] ZHI C, BANDO Y, TANG C, et al. Covalent functionalization: towards soluble multiwalled boron nitride nanotubes[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2005, 44(48): 7932-7935.

[17] WU H, KESSLER M R. Multifunctional cyanate ester nanocomposites reinforced by hexagonal boron nitride after non-covalent biomimetic functionalization[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2015, 7(10): 5915-5926.

[18] SHEN H, GUO J, WANG H, et al. Bioinspired modification of h-BN for high thermal conductive composite films with aligned structure[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2015, 7(10): 5701-5708.

[19] LU S, LI S, YU J, et al. Epoxy nanocomposites filled with thermotropic liquid crystalline epoxy grafted graphene oxide[J]. *RSC Advances*, 2013, 3(23): 8915-8923.

[20] LIU X, XIONG J, LV Y, et al. Study on corrosion electrochemical behavior of several different coating systems by EIS[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2009, 64(4): 497-503.