

缓蚀型聚邻甲苯胺-氧化石墨烯基防腐材料的制备与性能

王海花 叶梦玉 费贵强 李焱宇 王丹丹

Preparation and properties of corrosion inhibited poly(o-toluidine)-graphene oxide-based anticorrosive materials

WANG Haihua, YE Mengyu, FEI Guiqiang, LI Yanyu, WANG Dandan

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20230817.006>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

纳米SiO₂-端羧基丁腈橡胶改性水性环氧树脂复合材料的制备及性能

Preparation and properties of nano SiO₂-carboxyl carboxyl nitrile rubber modified water-based epoxy resin composite

复合材料学报. 2018, 35(6): 1395-1401 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20170825.004>

聚邻氯苯胺-纳米SiC/环氧树脂复合材料的制备与防腐性能

Preparation and anticorrosion performance of poly(o-chloroaniline)-nano SiC/epoxy resin composite

复合材料学报. 2017, 34(6): 1167-1176 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20161018.001>

共价功能化石墨烯超疏水防腐复合涂层材料的制备

Preparation of covalently functionalized graphene superhydrophobic anticorrosive composite coating materials

复合材料学报. 2021, 38(10): 3236-3246 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20210208.002>

纳米氧化石墨烯/聚丁二酸丁二醇酯复合材料的制备与性能

Preparation and properties of nano graphene oxide/poly(butylene succinate) composites

复合材料学报. 2017, 34(9): 1887-1894 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20161129.003>

纳米SiO₂-氧化石墨烯/环氧涂层的制备及其防腐性能

Preparation and corrosion resistance of nano SiO₂-graphene oxide/epoxy composite coating

复合材料学报. 2018, 35(7): 1716-1724 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20170911.002>

氧化石墨烯/呋喃树脂复合材料的制备及其性能

Preparation and properties of graphene oxide/furan resin composites

复合材料学报. 2017, 34(2): 278-283 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20160523.010>



扫码关注微信公众号，获得更多资讯信息

DOI: 10.13801/j.cnki.fhclxb.20230817.006

缓蚀型聚邻甲苯胺-氧化石墨烯基防腐材料的制备与性能



分享本文

王海花*, 叶梦玉, 费贵强, 李焱宇, 王丹丹

(陕西科技大学 化学与化工学院, 西安 710021)

摘要: 为开发缓蚀剂高效利用的新途径, 选取氧化石墨烯为基材、聚邻甲苯胺微胶囊为壁材、缓蚀剂 2-巯基苯并噻唑为芯材, 制备了缓蚀型聚邻甲苯胺-氧化石墨烯基防腐材料, 并将其作为填料用于水性环氧树脂涂层 (WEP) 的改性。通过 FTIR、XRD、XPS 和 SEM 等对材料进行了结构和形貌的表征, 采用紫外可见光谱对缓蚀剂的释放行为进行分析, 采用万能试验机、电化学测试和盐雾实验对涂层的拉伸性能和防腐性能进行了评价。结果表明: 缓蚀剂成功包覆于聚邻甲苯胺微胶囊内部, 并通过共价键方式将微胶囊连接在改性氧化石墨烯表面, 使缓蚀剂得到了充分利用, 提高了涂层的拉伸性能、自修复性能及对腐蚀介质的屏蔽性能。紫外可见光谱测试结果表明, 微胶囊在人工破损 96 h 后, 内部缓蚀剂的释放量达 78%; 拉伸性能测试结果表明, 与纯 WEP 相比, 当填料加入量为 0.3wt% 时, 涂层应力从 14.281 MPa 增加到 24.25 MPa; SEM 结果表明, 被划伤的涂层在常温下放置 10 h 后自修复; 电化学测试和盐雾实验结果表明, 涂层腐蚀电位从 -0.6216 V 提高到 -0.1554 V , 腐蚀电流密度从 $4.271\times 10^{-7}\text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$ 减小到 $1.016\times 10^{-11}\text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$, 阻抗模量可达到 $1.5757\times 10^9\ \Omega\cdot\text{cm}^2$, 在盐雾 500 h 后仍表现出较好的防腐性能。

关键词: 氧化石墨烯; 聚邻甲苯胺; 微胶囊; 水性环氧树脂; 防腐涂层

中图分类号: TQ630; TB332 文献标志码: A 文章编号: 1000-3851(2024)04-1900-14

Preparation and properties of corrosion inhibited poly(o-toluidine)-graphene oxide-based anticorrosive materials

WANG Haihua*, YE Mengyu, FEI Guiqiang, LI Yanyu, WANG Dandan

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China)

Abstract: In order to develop a new way of efficient utilization of corrosion inhibitors, a corrosion inhibited poly(o-toluidine)-graphene oxide-based anticorrosive materials was prepared by using graphene oxide as the substrate, poly(o-toluidine) microcapsules as the wall material and 2-mercaptobenzothiazole as the corrosion inhibitor as the core material, and it was used as the filler for the modification of waterborne epoxy resin coating (WEP). The structure and morphology of the coating were characterized by FTIR, XRD, XPS and SEM. The release behavior of the corrosion inhibitor was analyzed by UV-Vis spectroscopy. The tensile property and anti-corrosion properties of the coating were evaluated by universal testing machine, electrochemical test and salt spray test. The results show that the corrosion inhibitor is successfully coated inside poly(o-toluidine) microcapsules, and the microcapsules are connected to the surface of the modified graphene oxide by covalent bond, so that the corrosion inhibitor is fully utilized, and the tensile property, self-healing properties and shielding properties of the coating against corrosive media are improved. UV-vis spectrum test results show that the release of corrosion inhibitor in microcapsules reaches 78% after 96 h of artificial damage. The tensile property test results show that, compared with pure WEP, the

收稿日期: 2023-06-09; 修回日期: 2023-07-30; 录用日期: 2023-08-03; 网络首发时间: 2023-08-18 12:25:33

网络首发地址: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20230817.006>

基金项目: 国家自然科学基金面上项目 (21978164; 22078189)

National Natural Science Foundation of China (21978164; 22078189)

通信作者: 王海花, 博士, 教授, 博士生导师, 研究方向为高性能及功能复合材料等 E-mail: 13679286323@163.com

引用格式: 王海花, 叶梦玉, 费贵强, 等. 缓蚀型聚邻甲苯胺-氧化石墨烯基防腐材料的制备与性能 [J]. 复合材料学报, 2024, 41(4): 1900-1913.

WANG Haihua, YE Mengyu, FEI Guiqiang, et al. Preparation and properties of corrosion inhibited poly(o-toluidine)-graphene oxide-based anticorrosive materials[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2024, 41(4): 1900-1913(in Chinese).

coating stress increases from 14.281 MPa to 24.25 MPa when the filler content is 0.3wt%. SEM results show that the scratched coating self-healing after 10 h at room temperature. The electrochemical test and salt spray test results show that the corrosion potential of the coating increases from -0.6216 V to -0.1554 V, the corrosion current density decreases from 4.271×10^{-7} A·cm $^{-2}$ to 1.016×10^{-11} A·cm $^{-2}$, and the impedance modulus can reach 1.5757×10^9 Ω ·cm 2 . After 500 h of salt spray, the corrosion resistance is still good.

Keywords: graphene oxide; poly(o-toluidine); microcapsule; water-based epoxy resin; anticorrosive coating

金属材料的腐蚀由于其普遍性和严重性^[1]已成为一个全球关注的问题。有机涂层是最常见且最有效的金属保护策略^[2-5]。水性环氧涂层 (WEP) 具有优异的化学稳定性、较强的力学性能及对金属表面良好的附着力,是目前应用较广泛的有机涂料^[6-7]。然而,在实际应用中,WEP 往往会受到一些意想不到的外部机械损伤。与此同时,腐蚀将从损伤区域开始,并逐渐扩散,使涂层完全失去保护作用。这对金属基材来说是巨大的隐患,直接影响工业设施、环境与人类安全。因此,各种腐蚀抑制剂^[8-11]被引入至涂层中以降低金属的腐蚀速度。缓蚀剂是一种可以减少或阻止金属发生反应的物质。它们通过在金属基体上形成钝化膜等方式实现涂层的主动防御^[12],故具有一定的防腐性能^[13]。常用的一些缓蚀剂如巯基苯并噻唑、钼酸盐、苯并三唑和十六烷胺等^[14-15]。

聚苯胺 (PANI) 作为一种具有缓蚀性的导电聚合物^[16],不仅可以制备成微胶囊负载小分子缓蚀剂 2-巯基苯并噻唑 (MBT) 等^[17],极大程度克服了其在涂层中过早暴露和结块的缺陷,而且它也可以使金属基材的电化学腐蚀电位正移,形成氧化膜,进而阻碍腐蚀现象^[18]的发生,产生双重的防腐作用。此外,PANI 还可以在二维材料表面沉积吸附或者与基底涂层环氧树脂发生反应,有效提高其在复合涂层中的分散性。因此,它的独特性能使其成为智能涂料中很有前景的封装材料^[19]。如 Dong 等^[20]以 SiO $_2$ 、PANI 和缓蚀剂 MBT 为主要原料,制备了一种负载缓蚀剂的双壳结构,同时证实了微胶囊中 MBT 的 pH 响应。Zhang 等^[21]以 PANI 为壁材,丙烯酸树脂为芯材,通过乳液聚合法合成新型微胶囊以改性环氧树脂,有效提升了其耐腐蚀性能。Cao 等^[22]采用超分子原位界面聚合技术制备了 MBT@PANI 微胶囊,该微胶囊具有明显的 pH 敏感性和长期持续控释性能,在 3.5wt%NaCl 溶液中,其缓释期长达数月之久。虽然苯胺类聚合物作为微胶囊已经广受研究者的青睐,但是其单独使用或者仅负载缓蚀剂时,涂层对腐蚀因子的阻隔性能有待提高。

氧化石墨烯 (GO) 具有高比表面积、优良的反应活性、热稳定性和力学性能,是一种高价值的纳米材料^[23]。它作为一种二维材料,可以充当填料弥补水性涂料在固化过程中出现微孔的固有缺陷,在水性防腐涂料领域备受关注。然而,片层之间的氢键诱导作用使 GO 易团聚,造成在涂料中分散性差的缺点,同时对涂层损伤处无修复作用,进而导致了涂层的屏蔽性能变差。如 Taheri 等^[24]采用 PANI 纳米纤维在 GO 表面沉积并吸附 Zn $^{2+}$,在三者的协同作用下提高了水性环氧涂层的耐热稳定性和腐蚀抑制性。An 等^[25]将 PANI 纳米棒原位聚合在氮氟双掺杂 GO 层表面,使电子在更大面积内转移,从而增加抑制层的面积,最终增强了涂层的防腐性能。Liu 等^[26]直接采用电聚合方式,制备了 PANI/还原氧化石墨烯 (rGO) 复合涂层,评价了二者的协同效应对底层铝合金的防腐性能。结果表明,改性后涂层的低频阻抗值提高了 1 倍以上,具有更好的防护性能。然而,目前的改性 GO/PANI 类防腐填料,仅仅利用了 PANI 类材料本身的防腐作用,未同时结合其可作为微型容器负载缓蚀剂的巨大优势,没有充分发挥 PANI 类材料的双重作用。

本文利用二维纳米材料的尺寸优势,在改性 GO 表面引入聚邻甲苯胺 (POT) 微胶囊,并在其内部进一步封装缓蚀剂 MBT,制备出一种具有三重防腐功能的缓蚀型 WEP 防腐涂层,拓展了缓蚀剂高效利用的新途径。在此基础上,探讨了复合材料的添加量对 WEP 涂层防腐性能的影响,研究了复合涂层的防腐机制。

1 实验材料及方法

1.1 原材料

鳞片石墨 (工业级),青岛海达石墨有限公司;双氧水 (质量分数 30wt%)、高锰酸钾、盐酸、浓硫酸 (质量分数 98wt%),国药集团化学试剂有限公司;邻甲苯胺 (OT)、3-氨基苯磺酸 (ASA) 和 2-巯基苯并噻唑 (MBT),上海麦克林生化科技有限公司;氨水和过硫酸铵 (APS),天津天力化学试剂

有限公司；水性环氧树脂 (WEP，工业级)，无锡长干化工有限公司。

1.2 氧化石墨烯-3-氨基苯磺酸 (GO-ASA) 的制备

GO 按参考文献 [27] 提出的 Hummer's 法进行制备。配制 20 mL 10 mg/mL 的 GO 水溶液，加入 1 mL N,N-二甲基乙醇胺超声分散 18 h，再加入 1 g ASA 超声 8 h。然后，对其进行透析，并将所得产物冷冻干燥，得到 GO-ASA。

1.3 聚邻甲苯胺-氧化石墨烯基 (GAP) 复合材料的制备

首先，准确称取 0.02 g GO-ASA，加入 11 mL 水进行超声分散 30 min；然后，依次加入 1 mL 的

浓盐酸和 0.75 g OT 并分别超声 10 min；接着，将 0.1995 g 的 APS 溶解于 12 mL 1 mol/L 稀盐酸溶液中，并加入至上述溶液后混合均匀，静置反应 24 h；最后，加入氨水，振荡数次后进行抽滤处理，室温干燥 12 h，得到 GAP 复合材料。

1.4 缓蚀型聚邻甲苯胺-氧化石墨烯基 (MBT@GAP) 复合材料的制备

配制 30 mg/mL MBT 乙醇溶液 10 mL，然后向其中缓慢加入 50 mg GAP，将该混合物在 500 r/min 的速度下，真空搅拌 4 h。最后离心、干燥即可得 MBT@GAP 复合材料。具体制备过程如图 1 所示。

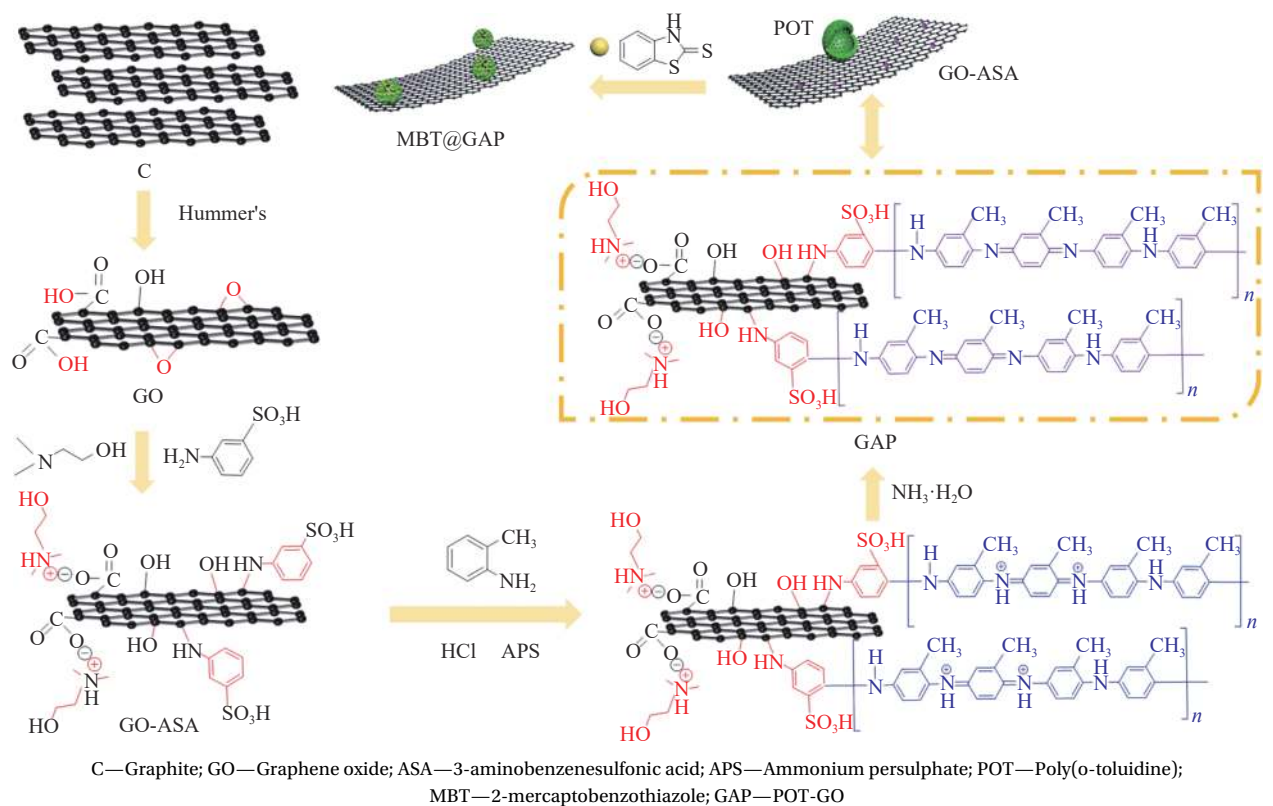


图 1 缓蚀型聚邻甲苯胺-氧化石墨烯基 (MBT@GAP) 复合材料的制备过程

Fig. 1 Preparation process of corrosion inhibited poly(o-toluidine)-graphene oxide-based (MBT@GAP) composite materials

1.5 MBT@GAP/水性环氧树脂 (WEP) 防腐涂层的制备

称取 30 g WEP，缓慢加入 0.1wt%、0.2wt%、0.3wt%、0.4wt%、0.5wt% 的 MBT@GAP，分散 30 min；接着，加入固化剂与其他助剂；将 50 mm×120 mm×0.3 mm 的马口铁板去污除锈，干燥备用；根据 GB/T 1727—2021^[28] 使用线棒涂布器 (150 μm) 在铁板上快速均匀地沿纵向制备涂层，室温静置一周进行固化干燥，最终涂层的厚度为

(50±5) μm。

按照上述步骤在聚四氟乙烯板上制备胶膜，固化备用。

1.6 结构表征与性能测试

采用 FTIR (VECTOR-22，德国 Bruker) 对样品的官能团类型进行分析。采用 XPS (AXIS，英国 Kratos 公司) 对样品的元素含量及其价态分布进行分析。采用 SEM (Tecnai G2 F20，德国 FEI 公司) 观察样品平面和液氮淬断后断面的形貌。采用

TEM(S-570, 日本日立公司) 观察缓蚀剂封装前后微胶囊的形貌。

为了测量微胶囊中缓蚀剂的负载率, 采用索氏提取器对微胶囊内部的芯材进行提取, 提取溶剂为丙酮。然后将产物进行干燥, 记录微胶囊的质量。最后, 对缓蚀剂的负载率进行计算, 如下式所示:

$$W = \frac{(m_1 - m_2)}{m_1} \times 100\%$$
 (1)

其中: m_1 为微胶囊的初始质量; m_2 为微胶囊用溶剂提取、干燥后的质量。计算可得, 微胶囊中缓蚀剂的负载率为 55%。此外, 采用紫外光谱仪(UV-2600, 日本岛津) 对缓蚀剂的释放量进行分析。

采用万能试验机(TS-2000-S, 台湾科学技术有限公司) 对涂层的拉伸性能进行测试。采用百格板法对涂层的附着力进行测试。采用电化学工作站(VSP-300, 法国 Bio-Logic 公司) 对涂层进行极化曲线和交流阻抗谱(EIS) 测试, 以 1 cm×1 cm 的铂电极为对电极, 饱和甘汞电极为参比电极, 暴露表面积 1 cm×1 cm 样品涂层为工作电极, 3.5wt% 的 NaCl 水溶液为电解液, 在电磁屏蔽箱内构筑三电极体系。在开路电压稳定的条件下, 极化曲线开路电位的测试范围为±250 mV, 阶跃电位为 1 mV/s。EIS 的测试频率为 10⁻²~10⁵ Hz, 正弦电位为 20 mV。

2 结果与讨论

2.1 GO 和 GAP 的结构及成分分析

采用红外图谱对比研究了 GO 与 GAP 的特征官能团差异, 如图 2 所示, GO 在 3 420 cm⁻¹ 的特征峰是—OH 的伸缩振动引起的; 1 733 cm⁻¹ 处是羧基中 C=O 的伸缩振动吸收峰; 1 625 cm⁻¹ 处是 C=C 的伸缩振动峰而 1 390 cm⁻¹ 处是 C—H 的伸缩振动峰; 1 065 cm⁻¹ 的吸收峰对应于 C—O—C 基团的伸缩振动。由此可证明所制备的 GO 中包含—OH、—COOH 和 C—O—C 等基团, 与文献中描述的一致, 表面存在大量的活性基团。

相比于 GO, GAP 的红外图谱中 C—O—C 和—COOH 峰消失。取而代之的是, 在 1 593 cm⁻¹ 和 1 490 cm⁻¹ 出现吸收峰, 对应 POT 中酞环和苯环的伸缩振动; 在 1 300 cm⁻¹ 和 1 234 cm⁻¹ 出现的吸收峰, 对应芳香胺中 C—N 和 C=N 的伸缩振动; 在 1 005 cm⁻¹ 和 508 cm⁻¹ 处出现的吸收峰, 对应于—SO₃H 的伸缩振动。GAP 中同时具有 C=C 酞类

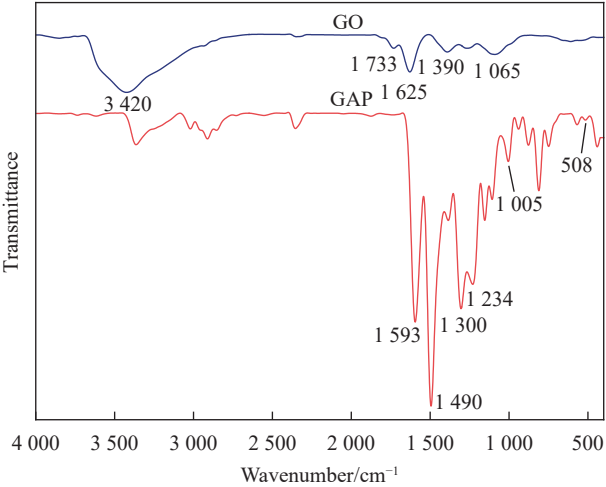


图 2 GO 和 GAP 的红外图谱
Fig. 2 Fourier infrared spectra of GO and GAP

拉伸和 C=C 苯类拉伸振动^[29], 这证明氧化和还原形式的 POT 同时存在, 同时也表明, POT 在 GO 片层上的反应, 成功合成了 GAP 复合材料。

XPS 分析可进一步阐明 GO 和 GAP 表面元素组成的变化, 如图 3 所示。图 3(a) 为 GO 的 XPS 全谱图, 可知, GO 只含有 C 元素和 O 元素。图 3(b) 为 GAP 的 XPS 全谱图, 对比可知, GAP 中除了 C、O 元素外还出现了 N、S 元素吸收峰, 而且相比于 GO 中各元素含量, GAP 中由于 POT 的引入, C 的吸收峰进一步增加, 同时含有较强的 N 元素吸收峰。图 3(c) 为 GAP 的 C1s 谱, 可知 C 元素分为 6 个独立峰, 其分别对应的碳原子归属如下: C=C(284 eV)^[30]、C—C(284.6 eV)、苯类结构/磺酸基中 C—N/C—S(285.2 eV)、与羟基相连的 C—O(286.2 eV)、酞类结构中 C=N(287 eV)、羧酸根离子中 C=O(288.5 eV)。图 3(d) 为 GAP 的 N1 谱图, 可知 N 元素分为 3 个独立峰, 分别归属于酞类结构中—N=(398.7 eV)、苯类结构中—NH—(399.8 eV)、N⁺(401.3 eV)^[31]。酞类结构和苯类结构的出现证实了 POT 在改性 GO 表面的引入, GAP 复合材料成功制备。

2.2 MBT@GAP 复合材料的微观形貌

采用 SEM 表征了 MBT@GAP 复合材料的微观形貌, 如图 4 所示。由图 4(a) 可知, 所制得的微胶囊为均一的球形, 均匀地反应至 GO 的片层之上。胶囊的形貌是影响涂层防腐及自修复性质的一个重要因素。球状胶囊破裂时因避免了各向异性的缘故, 其内部的芯材能够更好地被释放出来, 且残留空壳产生的应力集中也较小。同时, 在球

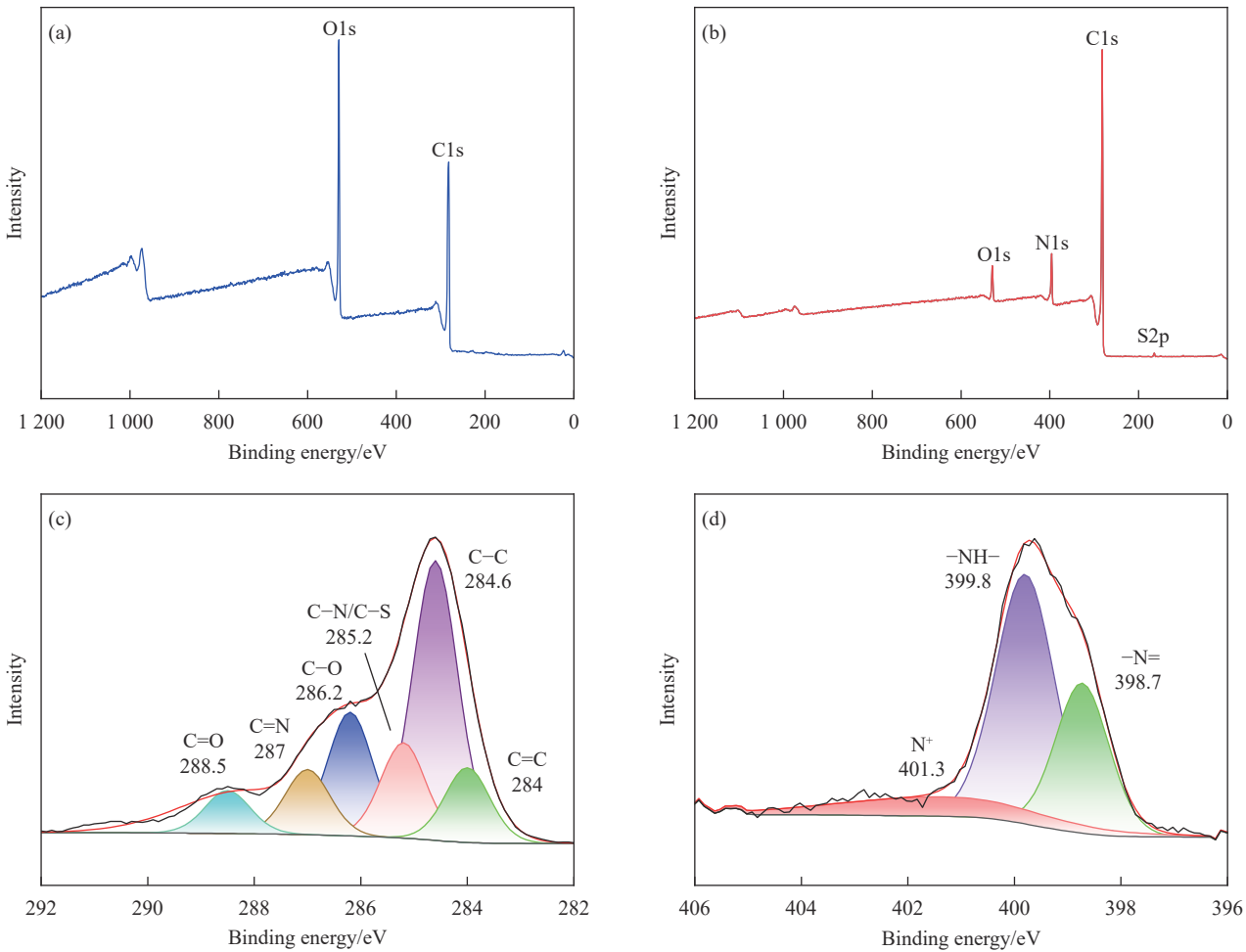


图 3 (a) GO 的 XPS 全谱图; (b) GAP 的 XPS 全谱图; (c) GAP 的 C1s 谱图; (d) GAP 的 N1s 谱图

Fig. 3 (a) XPS spectrum of GO; (b) XPS spectrum of GAP; (c) C1s spectrum of GAP; (d) N1s spectrum of GAP

状微胶囊剪切分散的过程中，可以将破裂损失降至较小。从图 4(b) 的放大倍率下单个微胶囊 SEM 图中可以看出，微胶囊没有明显的破裂和崩塌现象，说明微胶囊致密、坚固。此外，将微胶囊用研磨法粉碎，进一步观察发现其内部呈现中空结构，较大的空腔为缓蚀剂的负载提供了更多的可能。SEM 的结果证实，GO 和微胶囊 POT 的成功制备且 POT 均匀地接枝于 GO 的片层之上。

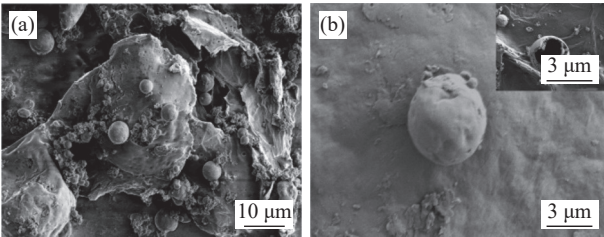


图 4 GAP (a) 和放大倍率下单个聚邻甲苯胺 (POT) 微胶囊及人工破损后 (b) 的 SEM 图像

Fig. 4 SEM images of GAP (a) and a single poly o-toluidine (POT) microcapsule at magnification and after artificial damage (b)

利用 TEM 进一步分析了缓蚀剂 MBT 封装前后 POT 的微观形貌，如图 5 所示。图 5(a) 为未添加缓蚀剂胶囊的 TEM 图像。可知，POT 微胶囊表面平整光滑、内部呈现中空多孔结构，证明微胶囊的成功制备。较大的空腔结构为 MBT 的负载提供了广阔的内表面积，可储存更多的活性物质，从而有效提高胶囊的“载药量”，并满足缓蚀剂对基体金属保护的需要，也直接验证了上述反应的合理性。图 5(b) 为加入 MBT 后复合材料的

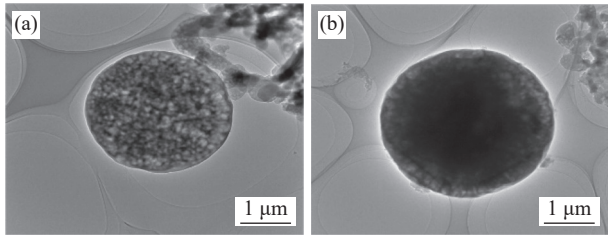


图 5 GAP 和 MBT@GAP 的 TEM 图像

Fig. 5 TEM images of GAP and MBT@GAP

TEM 图像。相比于未封装时，胶囊由原来的中空、透明变为现在的实心、均匀填充。这是由于 MBT 被包覆于微胶囊内部所造成的，增加了 MBT@GAP 复合材料核壳之间的对比^[32]。TEM 的结果表明，GAP 复合材料的成功制备和缓蚀剂 MBT 的进一步封装。

2.3 胶囊释放行为分析

将微胶囊人工破损，每隔 12 h 进行紫外可见光谱测试，结果如图 6(a) 所示，在 317 nm^[33] 处的吸收峰对应于 MBT 的特征吸收峰，证明 MBT 成功封装至 POT 胶囊中，且随着时间的延长，吸光度逐渐增大。吸光度大小与 MBT 释放到溶液中的浓度密切相关。为了研究微胶囊中 MBT 的释放情况，以 MBT 浓度为横坐标，以波长 317 nm 对应的吸光度为纵坐标，根据朗伯-比尔定律外推出浓度与吸光度的关系如图 6(b) 所示。最后，对 MBT 的释放量与释放时间之间的关系进行研究，如图 6(c) 所示。从图中可以清楚看到，胶囊破裂后，溶液中 MBT 的浓度随时间的延长不断增加，在 96 h 后 MBT 释放百分比为 78%，此时达到最大。由此可见，复合材料中的 POT 微胶囊就像是一个缓蚀剂的存储室一样，在涂层受到应力破坏时释放 MBT，以此来提供对基材的耐腐蚀性保护。

2.4 胶膜的拉伸性能测试结果

图 7 是胶膜的应力-应变曲线，可以明显看出，MBT@GAP 复合材料的引入使胶膜的应力、应变都有不同程度的提高。纯 WEP 的应力、应变分别为 14.281 MPa 和 6.35%，当 MBT@GAP 的添加量为 0.3wt% 时，应力和应变达到最大值，分别为 24.25 MPa 和 5.32%。添加量在 0.1wt%~0.3wt% 范围内时，应力和应变增加，这不仅仅由于 MBT@GAP 填充了 WEP 胶膜因固化而产生的大量微孔，提高了树脂的连续性，还由于 POT 表面的活性基团和 WEP 之间的反应，进一步增强了填料与树脂的相互作用力。除此之外，刚性的 POT 微胶囊在树脂发生形变时应力集中使胶囊周围产生三维应力，并导致与树脂的界面脱粘。由于脱粘所造成的空隙使胶囊周围的应力状态改变，从而耗散大量能量，提高复合材料的韧性。随着 MBT@GAP 添加量继续增加至 0.5wt%，应力和应变出现不同程度的下降。这是由于 MBT@GAP 复合材料在树脂中团聚造成的。填料分散时，比表面积越大，与聚合物发生物理和化学结合的可能性就越大，

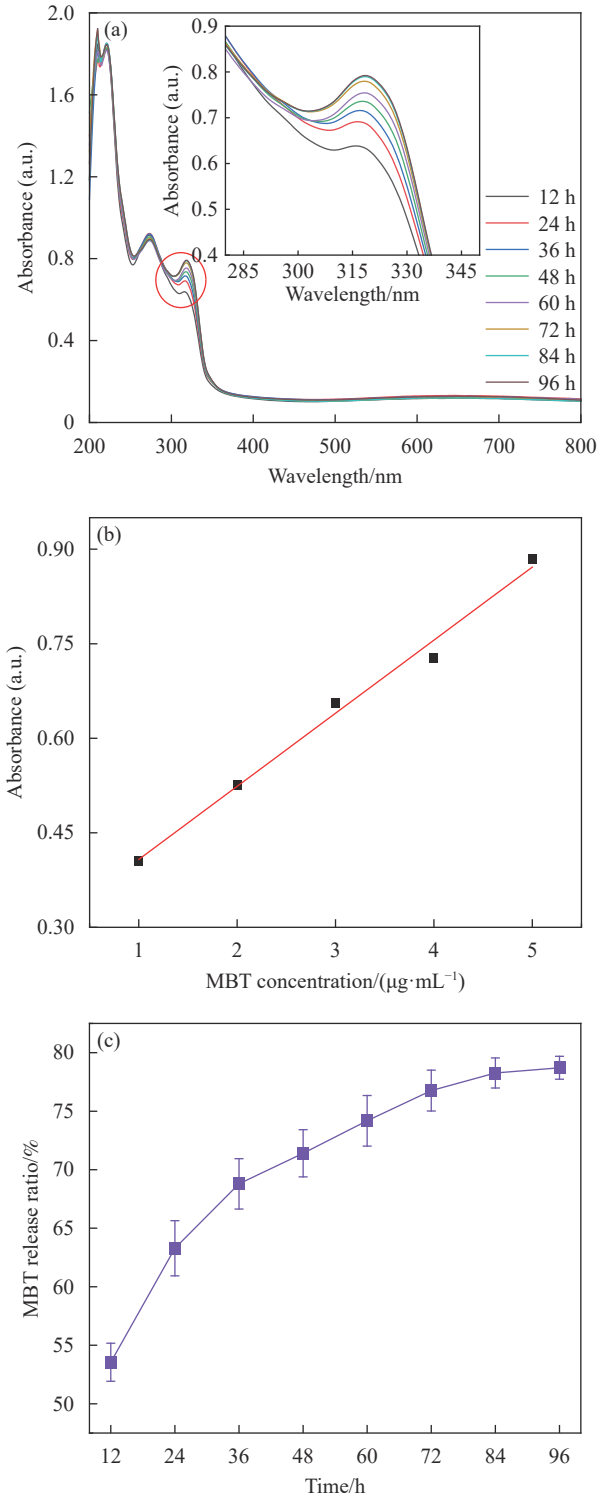


图 6 (a) 微球破损后 MBT 浓度的紫外光谱图; (b) MBT 吸光度随浓度变化的标准曲线图; (c) 胶囊的释放量随时间的变化图

Fig. 6 (a) Ultraviolet-visible spectra of MBT concentration in damaged microspheres; (b) Standard plot of MBT absorbance as a function of concentration; (c) Plot of capsule release over time

接触界面粘结才更牢固。当树脂形变时，将产生更大的应力屈服，能够吸收更多的能量，宏观上

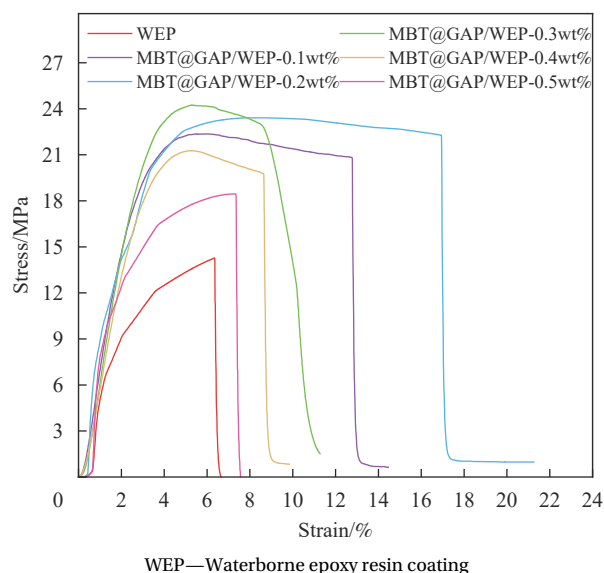


图7 不同 MBT@GAP 添加量时胶膜的应力-应变曲线

Fig. 7 Stress-strain curves of film with different contents of MBT@GAP

表现出更好的增韧效果。然而,当填料添加过量后会导致团聚,使比表面积减小,也更容易在树脂中形成缺陷,从而降低树脂的拉伸性能。

2.5 胶膜的断面扫描结果

复合材料涂层的抗渗透性能与填料在基体树脂中分散状态及与树脂界面相互作用相关。利用 SEM 研究了纯 WEP 涂层和不同 MBT@GAP 添加量时复合涂层的断面形貌,结果如图 8 所示。由图 8(a) 可知,纯 WEP 涂层断面表面较光滑,表现为典型的脆性断裂,存在一定明显的微观孔隙。

当 MBT@GAP 含量在 0.1wt%~0.3wt% 范围内,如图 8(b)~8(d) 可以清楚看到胶膜断口变得粗糙,胶膜孔隙被填料填补,缺陷明显减少,韧窝清晰可见。当 MBT@GAP 添加量增加至 0.5wt% 时,如图 8(e)、图 8(f) 所示,填料在树脂中发生明显的团聚,导致涂层出现一定程度的相分离,断裂面部分区域再次趋于光滑,没有明显韧性断裂的特征。

2.6 胶膜的附着力

图 9 是不同 MBT@GAP 添加量时复合涂层盐雾前后的附着力变化图。可知,当 MBT@GAP 含量小于 0.4wt% 时,填料的加入对涂层的初始附着力没有明显影响,涂层的附着力均为 0 级。然而,当继续增加 MBT@GAP 的含量时,复合涂层的附着力骤然下降,变为 1 级,这是由于过量填料的加入在 WEP 中的不均匀分散导致涂层内部的致密连续结构被破坏,涂层的内聚力下降,进而表现为涂层对基材的附着力下降。经过 500 h 的盐雾后, WEP 涂层附着力相比其他复合涂层出现大幅度下降,变为 3 级。这主要是由于水分会通过 WEP 涂层的孔隙渗透到基材并与基材发生腐蚀反应,影响了 WEP 涂层与基材之间的作用力,从而造成附着力下降。

2.7 胶膜的防腐性能

动电位极化曲线和电化学交流阻抗谱^[34-35]是表征金属腐蚀行为的常用方法。在极化曲线中,腐蚀电位 (E_{corr}) 越大,腐蚀电流密度 (I_{corr}) 越小,

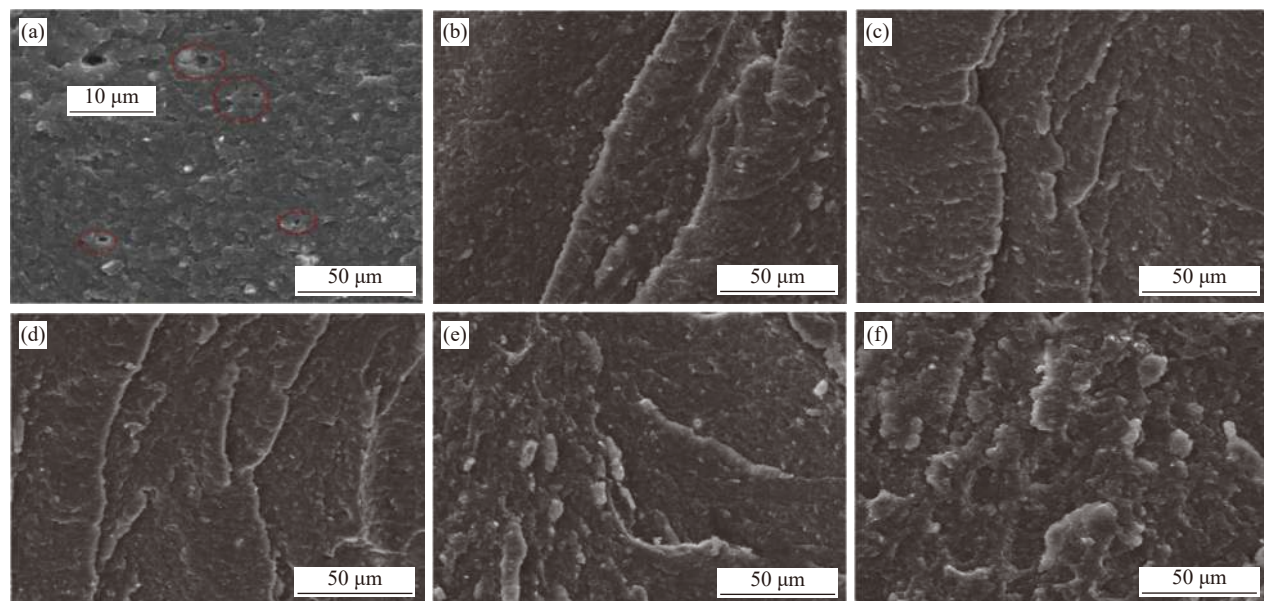


图8 不同 MBT@GAP 添加量时胶膜断面 SEM 图像: (a) 0wt%; (b) 0.1wt%; (c) 0.2wt%; (d) 0.3wt%; (e) 0.4wt%; (f) 0.5wt%

Fig. 8 Cross-sectional SEM images of film with different contents of MBT@GAP: (a) 0wt%; (b) 0.1wt%; (c) 0.2wt%; (d) 0.3wt%; (e) 0.4wt%; (f) 0.5wt%

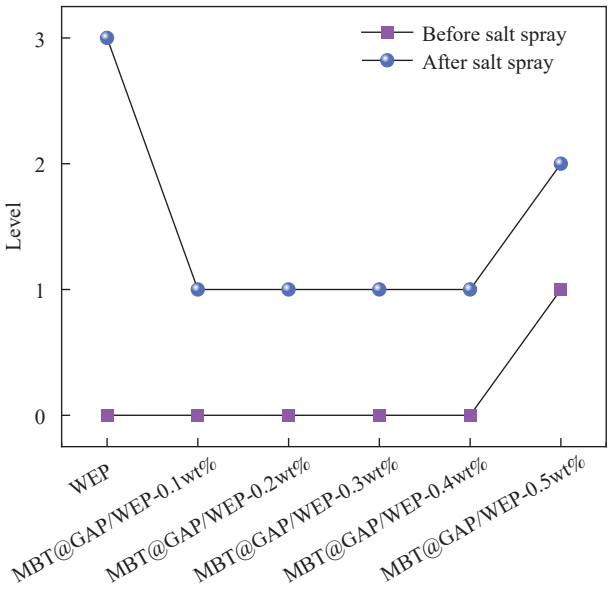


图9 不同 MBT@GAP 添加量时复合涂层盐雾前后的附着力变化
Fig. 9 Adhesion changes of composite coating before and after salt spray at different adding amounts of MBT@GAP

涂层的防腐性能越好^[36]。为了测试不同 MBT@GAP 添加量对 WEP 涂层耐腐蚀性能的影响, 对比研究了 WEP、MBT@GAP/WEP-0.1wt%、MBT@GAP/WEP-0.2wt%、MBT@GAP/WEP-0.3wt%、MBT@GAP/WEP-0.4wt% 和 MBT@GAP/WEP-0.5wt% 的极化曲线, 结果如图 10(a) 所示, 对应的拟合结果如表 1 所示。同时, 对所得极化曲线进行线性拟合, 由 Stern-Geary 方程计算极化电阻 R_p , 如下式所示:

$$R_p = \left(\frac{\beta_a \beta_c}{2.303(\beta_a + \beta_c)} \right) \frac{1}{I_{corr}} \tag{2}$$

其中: I_{corr} 为腐蚀电流密度; β_a 和 β_c 分别是阳极和阴极斜率。

根据极化曲线测试结果可知, WEP 涂层的 E_{corr} 为 -0.6216 V , I_{corr} 为 $4.271 \times 10^{-7}\text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$, 在所有样品中防腐性能最差。将 MBT@GAP 复合填料均匀分散在 WEP 体系后, E_{corr} 先增大后减小,

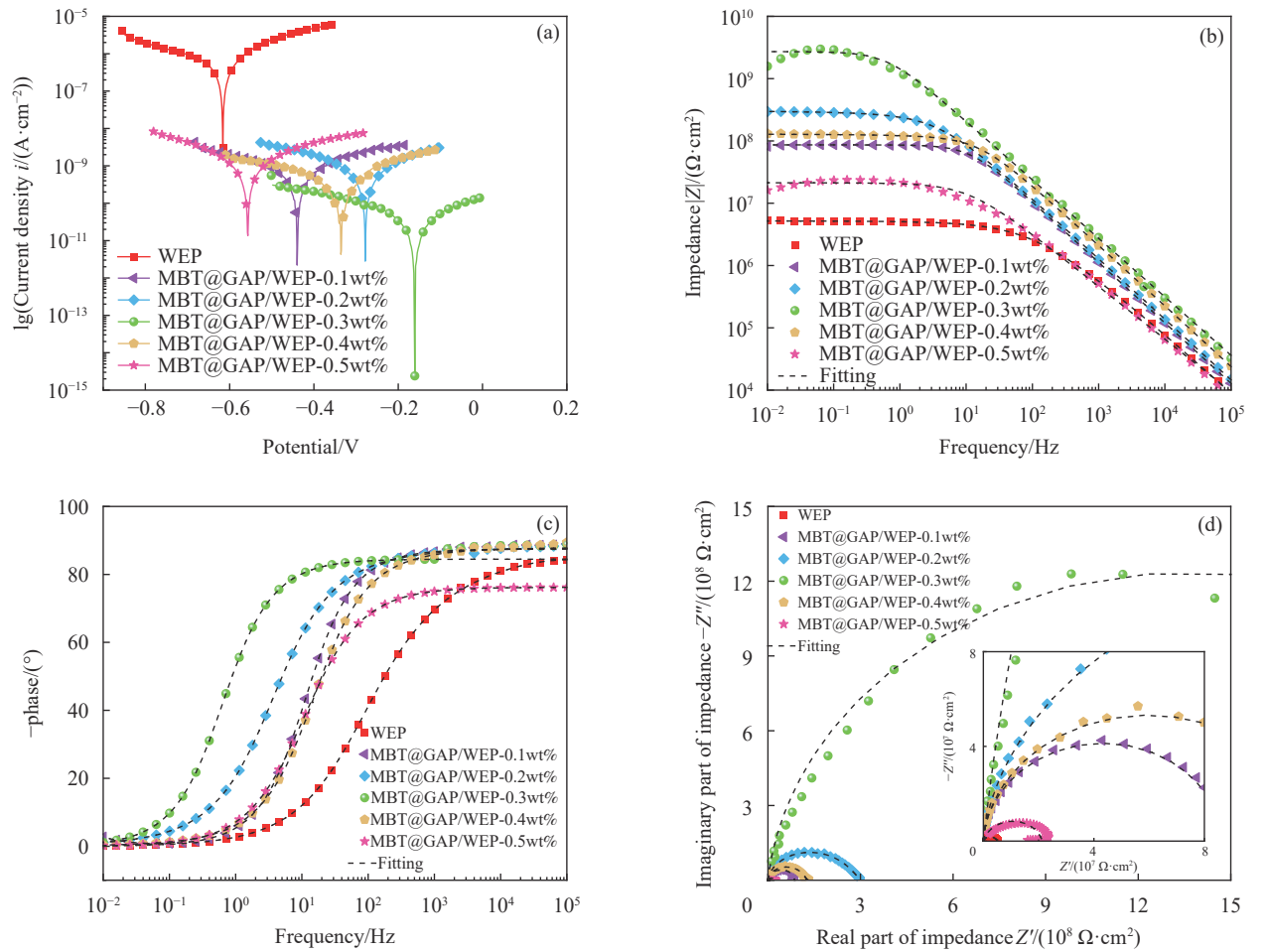


图 10 不同 MBT@GAP 添加量时复合涂层的极化曲线 (a)、阻抗模量曲线 (b)、相位角曲线 (c)、Nyquist 图 (d)
Fig. 10 Polarization curves (a), impedance modulus curves (b), phase angle curves (c), Nyquist diagram (d) of composite coating with different contents of MBT@GAP

表 1 不同 MBT@GAP 添加量时复合涂层极化曲线参数

Table 1 Polarization curve parameters of composite coating with different contents of MBT@GAP

	E_{corr}/V	$I_{\text{corr}}/(\text{A}\cdot\text{cm}^{-2})$	$\beta_{\text{a}}/(\text{V}\cdot\text{dec}^{-1})$	$\beta_{\text{c}}/(\text{V}\cdot\text{dec}^{-1})$	$R_{\text{p}}/(\Omega\cdot\text{cm}^2)$
WEP	-0.6216	4.271×10^{-7}	0.1781	0.2112	9.823×10^4
MBT@GAP/WEP-0.1wt%	-0.4380	3.150×10^{-10}	0.1962	0.1877	1.322×10^8
MBT@GAP/WEP-0.2wt%	-0.2828	1.937×10^{-10}	0.1397	0.2002	1.845×10^8
MBT@GAP/WEP-0.3wt%	-0.1554	1.016×10^{-11}	0.1212	0.0644	1.797×10^9
MBT@GAP/WEP-0.4wt%	-0.3204	2.262×10^{-10}	0.1453	0.2212	1.683×10^8
MBT@GAP/WEP-0.5wt%	-0.5481	6.507×10^{-10}	0.1957	0.1579	5.832×10^7

Notes: E_{corr} —Corrosion potential; I_{corr} —Corrosion current density; β_{a} —Anode slope; β_{c} —Cathode slope; R_{p} —Polarization resistance.

I_{corr} 先减小后增大。当填料 MBT@GAP 添加量为 0.3wt% 时, 复合涂层的 E_{corr} 最高, 为 -0.1554 V, I_{corr} 最低, 为 $1.016\times10^{-11} \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$, 相比于 WEP 涂层大幅度降低。较高的 E_{corr} 和较低的 I_{corr} 意味着较好的防腐性能, 故其耐腐蚀性最佳。

线性拟合结果可以直观地通过极化电阻 R_{p} 反映腐蚀发生的难易程度, WEP 涂层的极化电阻仅为 $9.823\times10^4 \Omega\cdot\text{cm}^2$, 而 MBT@GAP/WEP-0.3wt% 复合涂层的极化电阻最大, 为 $1.797\times10^9 \Omega\cdot\text{cm}^2$ 。MBT@GAP/WEP 涂层的防腐效果之所以优于 WEP 涂层, 首先是由于 POT 插层在 GO 片层上, 使分子间层间距增大, 作为填料能够均匀地分散在树脂中, 利用二维材料的尺寸优势, 有效填补了树脂在固化过程中所产生的微孔缺陷, 从而抵御了外界腐蚀因子透过涂层到达金属表面; 其次, 微胶囊表面的活性基团能够参与到涂层的固化中, 使复合涂层屏蔽性能进一步提高。

采用电化学阻抗谱 (EIS) 方法研究了不同 MBT@GAP 添加量对马口铁的防腐性能, 进而分析复合涂层的防腐机制。图 10(b) 为 WEP 涂层和不同填料添加量下 MBT@GAP/WEP 复合涂层的阻抗模量图。一般情况下, 在该图最低频率 0.01 Hz 处的阻抗模量 $|Z|$ 可以作为评价涂层耐腐蚀性能的半定量指标。WEP 涂层的 $|Z|_{0.01 \text{ Hz}}$ 仅为 $5.3189\times10^6 \Omega\cdot\text{cm}^2$, 在加入 0.3wt% 的 MBT@GAP 后, $|Z|_{0.01 \text{ Hz}}$ 值增大至 $1.5757\times10^9 \Omega\cdot\text{cm}^2$, 这表明涂层耐腐蚀性显著增强^[37-38]。图 10(c) 为其对应的相位角曲线, 可知, 虽然 WEP 和 MBT@GAP/WEP 复合涂层均只有一次时间常数, 但是相位角却持续减小, 说明腐蚀介质侵蚀渗透在涂层中, 但没有扩散至涂层与金属基材的界面。在整个频率范围内, 改性后涂层的相位角减小速率相比于纯 WEP 涂层较慢。这表明, MBT@GAP 复合材料的加入有利于 WEP 涂层的阻隔性能提高, 达到减缓腐蚀作用的目的。

图 10(d) 为其对应的 Nyquist 图。可知, WEP 涂层和 MBT@GAP/WEP 复合涂层均呈现单容量弧, 而后者相比于前者弧半径都有一定程度的增大。随着 MBT@GAP 添加量的增加, 弧半径呈现先增大后减小的趋势, 与阻抗数据结果一致, 在 MBT@GAP/WEP-0.3wt% 时达到最大。弧半径越大, 电子转移越困难, 涂层的耐腐蚀性能越好。

对所得阻抗数据采用图 11(d) 中的 R(QR) 模型进行拟合, 相应的电化学参数如表 2 所示。由图 10(b)~10(d) 可知, 在整个频率范围内, 拟合数据与实验数据较吻合, 拟合模型具有较好的拟合质量。其中, R_{coat} 为涂层电阻, 可作为评估涂层阻隔性能的参数; CPE_{coat} 为涂层的非理想电容; n 为 CPE_{coat} 的经验指数。WEP 和 MBT@GAP/WEP-0.3wt% 的 R_{coat} 分别为 4.967×10^6 、 $2.837\times10^9 \Omega\cdot\text{cm}^2$ 。由表 2 可知, R_{coat} 值随 MBT@GAP 含量的变化表现出与 $|Z|_{0.01 \text{ Hz}}$ 值相似的趋势。这表明加入功能化的 GO 后, 复合涂层中的 R_{coat} 值都得到了一定程度的提高, 耐腐蚀性能也得到了一定程度的提高。

将 MBT@GAP/WEP-0.3wt% 样品每 100 h 进行一次电化学阻抗测试, 所得结果如图 11(a)~11(c) 所示。等效电路模型如图 11(d) 所示, R(QR) 用于拟合 EIS 一次时间常数曲线, R(Q(R(QR))) 用于拟合 EIS 二次时间常数曲线, 拟合参数见表 3。由图 11(a)~11(c) 可知, 在 400 h 甚至更长一段时间 EIS 曲线均呈现一次时间常数, 一次常数预示着腐蚀介质仅侵蚀扩散至树脂涂层中, 还没能渗透到达至涂层与金属基材界面。当盐雾 500 h 时, 测试发现涂层出现二次时间常数。这表明, 涂层在腐蚀介质的侵蚀下发生了降解, 导致涂层的阻隔性能下降, 从而使腐蚀性因子渗透到金属基材表面。

然而, 即使是被盐水侵蚀 500 h 后, 改性涂层的低频阻抗也超过了 $10^7 \Omega\cdot\text{cm}^2$, 仍高于纯 WEP 涂层, 长效防腐性能优异。测试结果再一次表明,

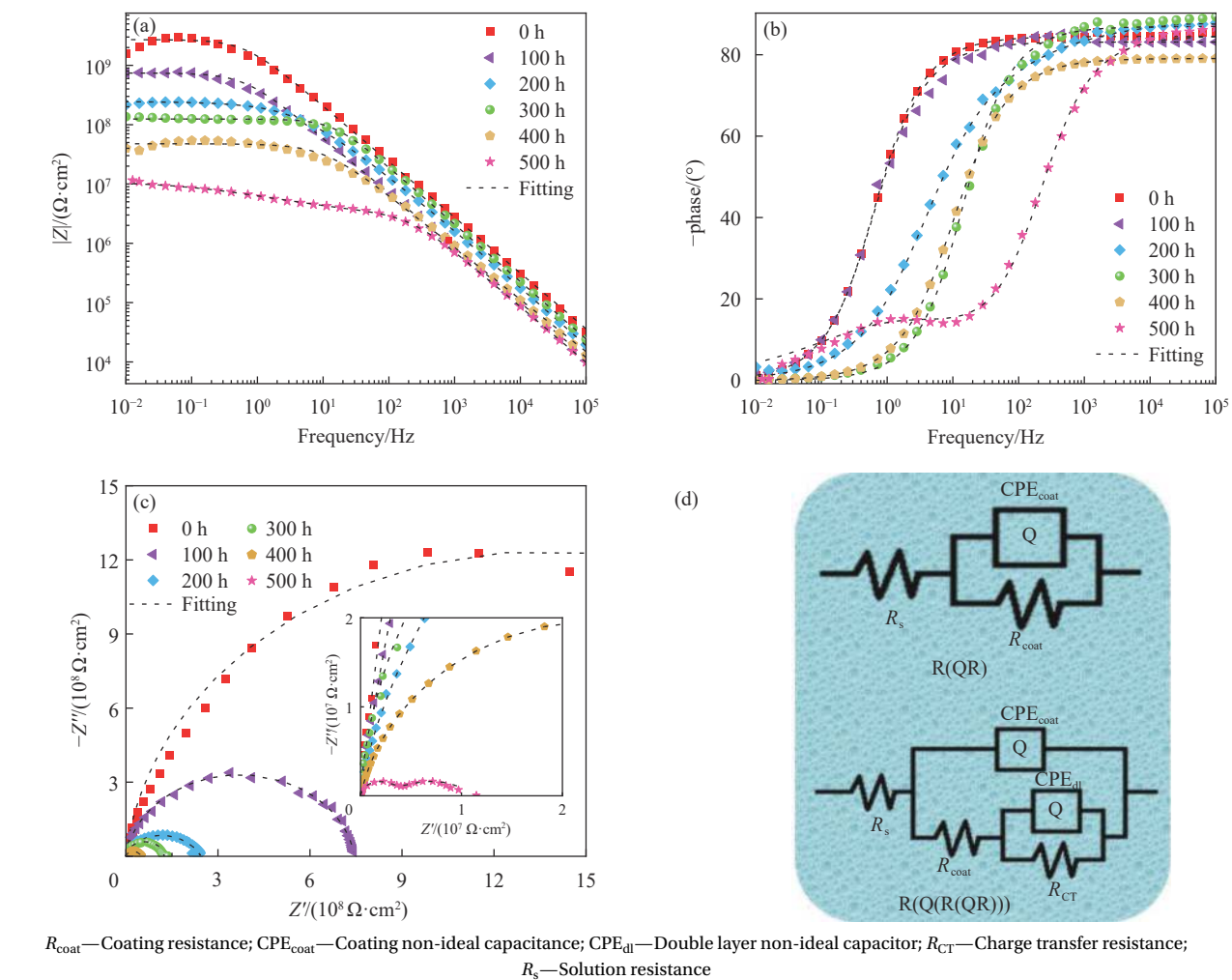


图 11 MBT@GAP/WEP-0.3wt% 涂层不同盐雾时间下的阻抗模量曲线 (a)、相位角曲线 (b)、Nyquist 图 (c)、等效电路模型 (d)

Fig. 11 Impedance modulus curves (a), phase angle curves (b), Nyquist diagram (c), electrical equivalent circuit models (d) of MBT@GAP/WEP-0.3wt% coating under different salt spray time

表 2 不同 MBT@GAP 添加量时复合涂层交流阻抗谱图拟合参数

Table 2 Fitting parameters of alternating current impedance spectra of composite coating with different contents of MBT@GAP

Sample	$R_{\text{coat}}/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$\text{CPE}_{\text{coat}}\gamma/(\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^n)$	n
WEP	4.967×10^6	9.129×10^{-10}	0.8288
MBT@GAP/WEP-0.1wt%	8.643×10^7	2.816×10^{-10}	0.8915
MBT@GAP/WEP-0.2wt%	2.781×10^8	1.107×10^{-10}	0.9185
MBT@GAP/WEP-0.3wt%	2.837×10^9	9.922×10^{-11}	0.9388
MBT@GAP/WEP-0.4wt%	1.234×10^8	2.015×10^{-10}	0.9101
MBT@GAP/WEP-0.5wt%	2.132×10^7	3.313×10^{-10}	0.8667

Notes: n —Empirical index of CPE_{coat} ; γ —Proportional factor.

表 3 MBT@GAP/WEP-0.3wt% 复合涂层随盐雾时间变化的电化学阻抗拟合参数

Table 3 Electrochemical impedance fitting parameters for MBT@GAP/WEP-0.3wt% composite coatings with salt spray time

Salt spray time/h	$R_{\text{coat}}/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$\text{CPE}_{\text{coat}}\gamma/(\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^n)$	n	$R_{\text{CT}}/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$\text{CPE}_{\text{dl}}\gamma/(\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^n)$	n'
0	2.837×10^9	9.922×10^{-11}	0.9388	—	—	—
100	7.760×10^8	3.725×10^{-10}	0.9225	—	—	—
200	2.454×10^8	4.339×10^{-10}	0.9981	—	—	—
300	1.243×10^8	1.024×10^{-10}	0.9662	—	—	—
400	4.885×10^7	5.424×10^{-10}	0.8778	—	—	—
500	8.169×10^6	5.606×10^{-10}	0.8401	3.111×10^6	8.138×10^{-8}	0.4673

Note: n' —Empirical index of CPE_{dl} .

MBT@GAP 的加入有利于提高 WEP 涂层的阻隔性能。

将马口铁、WEP 涂层和 MBT@GAP/WEP-0.3wt% 在质量分数为 3.5wt%NaCl 溶液下盐雾 500 h，所得结果如图 12(a) 所示。可以看出，经过 500 h 的盐雾，未涂覆涂层的马口铁出现了严重的腐蚀；纯 WEP 涂层在切口处也出现了较严重的腐蚀，其锈痕从涂层切口处向里边扩散，并且出现了小水泡；然而，MBT@GAP/WEP-0.3wt% 复合涂层在盐雾后腐蚀程度最小，不仅切口处的锈痕没有向内扩散，而且没有小水泡出现。这表明，改性后的复合涂层对金属基材的粘附力及耐腐蚀性更强。

WEP 涂层和 MBT@GAP/WEP 复合涂层的防腐机制如图 12(b) 和图 12(c) 所示。在 WEP 涂层中，由于水性涂层本身的固化缺陷，腐蚀性因子 (H_2O 、 O_2 和 Cl^- 等) 很容易通过涂层表面的空隙穿透涂层，与金属表面发生化学反应，导致腐蚀现象的发生。然而，在 WEP 中加入 MBT@GAP 后，填料均匀分散在 WEP 中，所产生的“迷宫效应”可有效提高涂层的屏蔽性能。同时，POT 的存在可使涂层表面形成一层致密的钝化膜，使腐蚀性因子在渗入涂层的过程中受到抑制；此外，GO 表面接枝的 POT 微胶囊作为一个容器，在涂层受外力破损时释放缓蚀剂 MBT，在金属表面形成吸附膜作为抑制腐蚀的第三道屏障，可进一步延长金属基材的使用寿命。

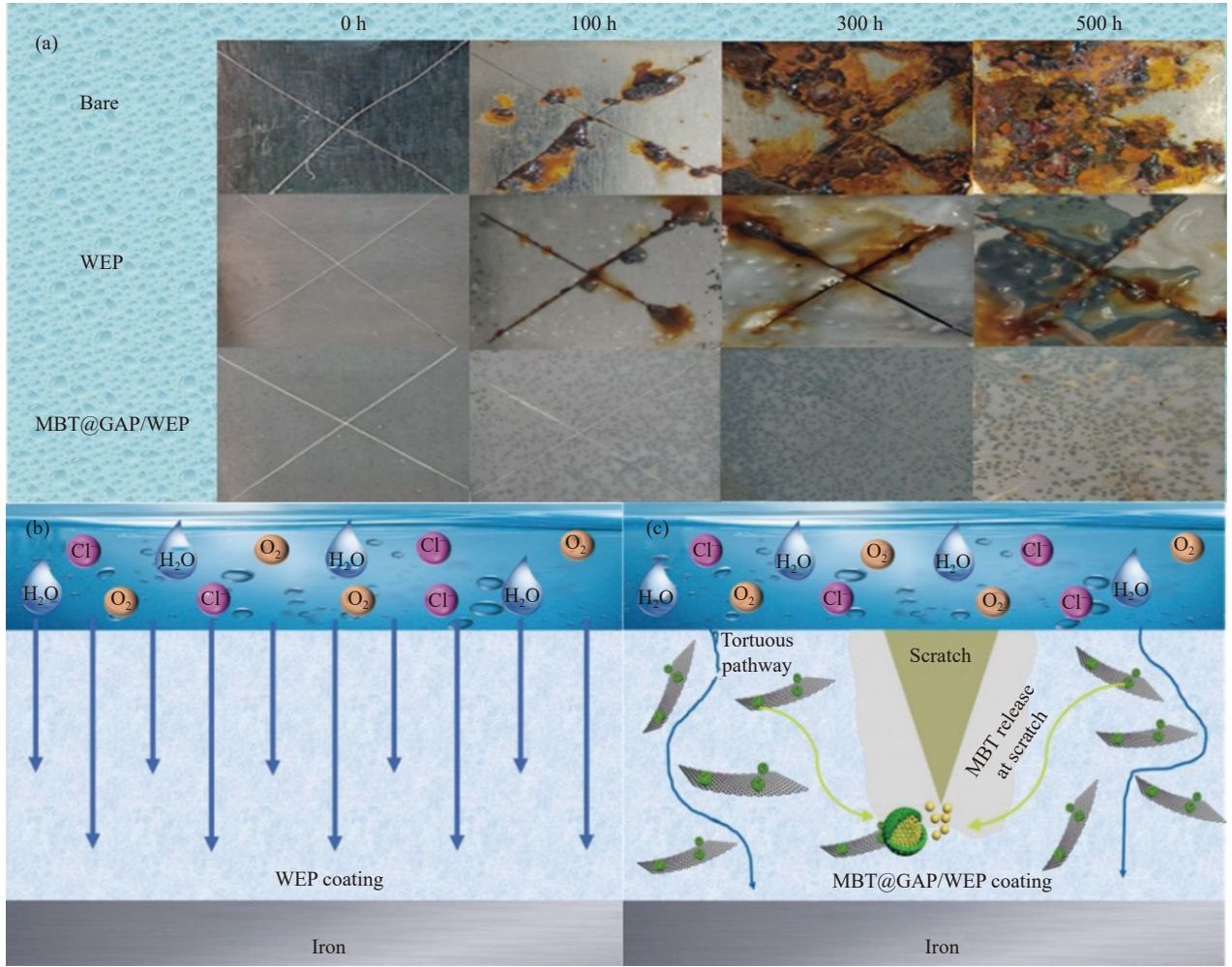


图 12 (a) 裸马口铁、WEP 及 MBT@GAP/WEP-0.3wt% 涂层盐雾 500 h 前后的照片；WEP (b) 和 MBT@GAP/WEP-0.3wt% 涂层 (c) 的耐腐蚀机制图
Fig. 12 (a) Photos of bare tinplate, WEP and MBT@GAP/WEP-0.3wt% coating salt spray before and after 500 h; Corrosion resistance mechanism diagram of WEP (b) and MBT@GAP/WEP-0.3wt% coatings (c)

2.8 胶膜的自修复性能

用刀片划伤涂层模拟其机械受损，用 SEM 观

察涂层的愈合情况，图 13 为修复前后涂层的表面形貌。由图 13(a₁) 和图 13(b₁) 可知，用刀片划伤

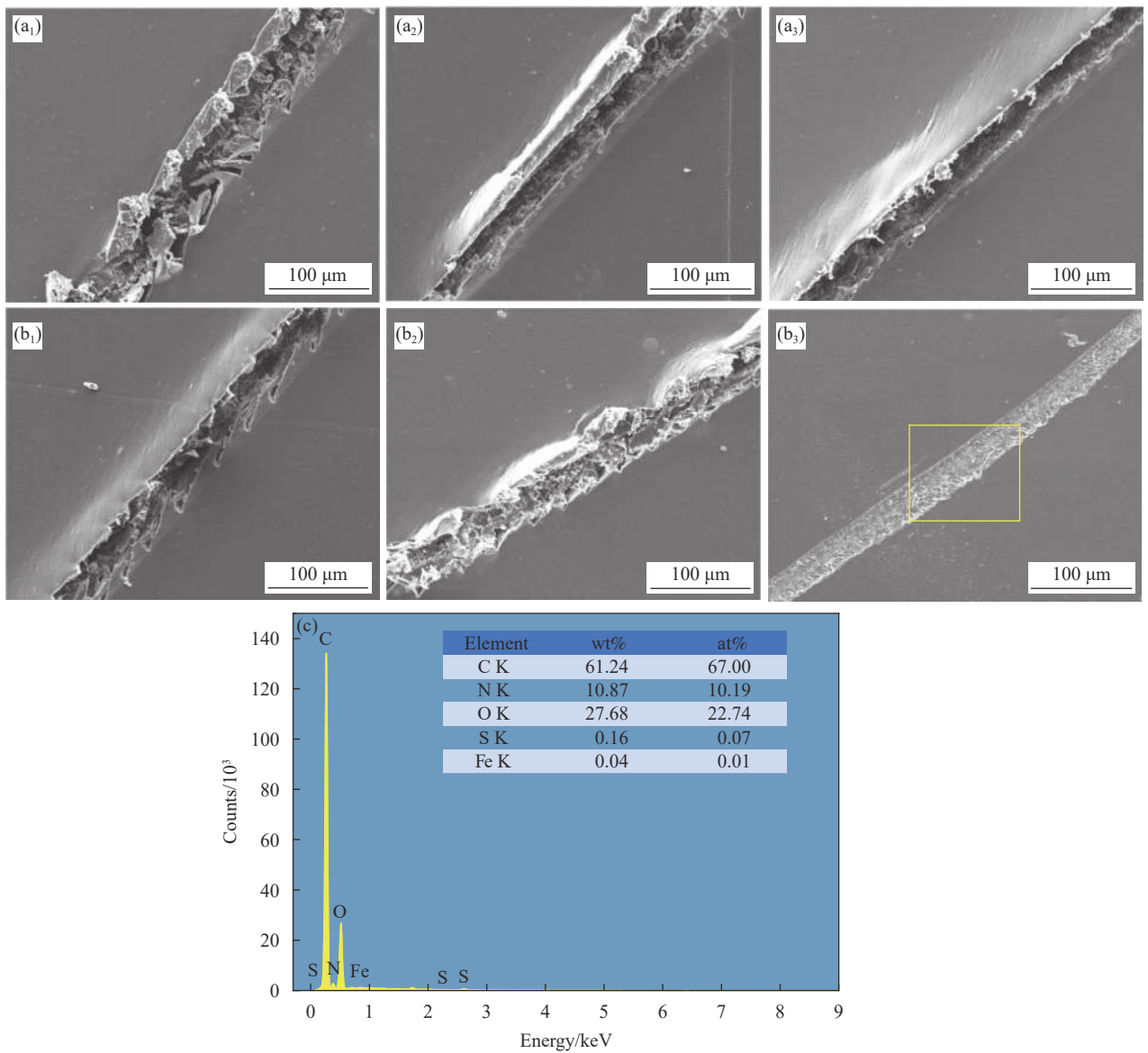


图 13 WEP 涂层划伤后 0 h (a₁)、5 h (a₂)、10 h (a₃) 和 MBT@GAP/WEP-0.3wt% 涂层划伤后 0 h (b₁)、5 h (b₂)、10 h (b₃) 的 SEM 图像；
(c) MBT@GAP/WEP-0.3wt% 复合涂层划痕自修复后的 EDS 谱图

Fig. 13 SEM images of 0 h (a₁), 5 h (a₂), 10 h (a₃) after scratch of WEP coating and 0 h (b₁), 5 h (b₂), 10 h (b₃) after scratch of MBT@GAP/WEP-0.3wt% coating; (c) EDS spectrum of MBT@GAP/WEP-0.3wt% composite coating scratches after self-healing

WEP 和 MBT@GAP/WEP-0.3wt% 涂层后 0 h 时，二者均出现了明显的划痕。如图 13(a₂) 和图 13(b₂) 所示，在室温下放置 5 h 后，MBT@GAP/WEP 相比 WEP 涂层出现了大面积的修复情况，涂层划痕处逐渐愈合；直至 10 h 后，如图 13(b₃) 所示，涂层伤口基本完全愈合，此时涂层的自修复率最高。对自修复后的 MBT@GAP/WEP-0.3wt% 复合涂层进行元素分析，所得结果如图 13(c) 所示。可知，划痕处所含的元素为 C、N、O、S、Fe。但是，Fe 的含量仅为 0.04wt%，远低于马口铁。然而，C 和 N 的含量则大大增加，分别为 61.24wt% 和

10.87wt%。这主要由于 POT 不仅可以形成钝化膜、抑制与腐蚀有关的阳极反应，其表面的活性基团还可以与 WEP 相互作用，促进涂层的修复。此外，当涂层破损或产生微裂纹时，微胶囊破裂，大量 MBT 将被释放并迁移至金属表面，形成吸附膜，使涂层产生修复能力。这些划痕涂层的 SEM 结果和 EDS 分析进一步验证了 POT 和 MBT 的协同自修复和防腐效果。

3 结论

本文以氧化石墨烯 (GO)、3-氨基苯磺酸 (ASA) 和邻甲苯胺 (OT) 为原料，通过无机-有机杂

化方式,在改性 GO 表面进行反应,制备得到聚邻甲苯胺-氧化石墨烯基 (GAP) 复合材料;其次,利用真空封装缓蚀剂的方式得到缓蚀型聚邻甲苯胺-氧化石墨烯基 (MBT@GAP) 复合材料。研究了 MBT@GAP 作为填料与水性环氧树脂 (WEP) 之间的作用关系及增强 WEP 涂层耐腐蚀性的机制。

(1) 通过 FTIR、XPS 和 SEM 测试证明,OT 在改性 GO 表面的成功反应,进而增大了 GO 的层间距,改善了二维填料易团聚的现象。

(2) TEM 和紫外可见光谱测试表明,缓蚀剂在微胶囊中的进一步封装,成功制备了 MBT@GAP 复合材料。

(3) 应力-应变曲线和涂层断面的 SEM 表明,相比于改性前的涂层,MBT@GAP/WEP 复合涂层的拉伸性能提高、涂层的屏蔽性能提高。

(4) 采用极化曲线和交流阻抗谱测试拟合分析表明,当填料 MBT@GAP 添加量为 0.3wt% 时,极化曲线的腐蚀电位最大,为 -0.1554 V ,腐蚀电流密度最小,为 $1.016 \times 10^{-11}\text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$;Bode 图显示,阻抗模量 $|Z|_{0.01\text{ Hz}}$ 值高达 $1.5757 \times 10^9\ \Omega\cdot\text{cm}^2$,高出纯 WEP 涂层 3 个数量级且未出现二次时间常数;Nyquist 图显示,该涂层具有最大的阻抗半径。

(5) MBT@GAP/WEP-0.3wt% 复合涂层盐雾 500 h 未发生腐蚀扩散和起泡现象,相比于纯 WEP 涂层有更好的防腐性能和附着强度。

参考文献:

- [1] WILDS N. Corrosion under insulation[M]//EL-SHERIK A M. Trends in Oil and Gas Corrosion Research and Technologies. Cambridge: Woodhead Publishing, 2017: 409-429.
- [2] XAVIER J R. Effect of surface modified WO_3 nanoparticle on the epoxy coatings for the adhesive and anticorrosion properties of mild steel[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2020, 137(5): 48323.
- [3] SARI M G, RAMEZANZADEH B. Epoxy composite coating corrosion protection properties reinforcement through the addition of hydroxyl-terminated hyperbranched polyamide non-covalently assembled graphene oxide platforms[J]. *Construction and Building Materials*, 2020, 234: 117421.
- [4] OU B L, WANG Y W, LU Y. A review on fundamentals and strategy of epoxy-resin-based anticorrosive coating materials[J]. *Polymer-Plastics Technology and Materials*, 2021, 60(6): 601-625.
- [5] CAI G Y, XIAO S, DENG C M, et al. CeO_2 grafted carbon nanotube via polydopamine wrapping to enhance corrosion barrier of polyurethane coating[J]. *Corrosion Science*, 2021, 178: 109014.
- [6] DAGDAG O, HSISSOU R, BERISHA A, et al. Polymeric-based epoxy cured with a polyaminoamide as an anti-corrosive coating for aluminum 2024-T3 surface: Experimental studies supported by computational modeling[J]. *Journal of Bio- and Tribo-Corrosion*, 2019, 5(3): 58.
- [7] ATTA A M, MOHAMED N H, ROSTOM M, et al. New hydrophobic silica nanoparticles capped with petroleum paraffin wax embedded in epoxy networks as multifunctional steel epoxy coatings[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2019, 128: 99-111.
- [8] LU F S, LIU C Q, CHEN Z H, et al. Polypyrrole-functionalized boron nitride nanosheets for high-performance anti-corrosion composite coating[J]. *Surface Coatings Technology*, 2021, 420: 127273.
- [9] YEGANEH M, ASADI N, OMIDI M, et al. An investigation on the corrosion behavior of the epoxy coating embedded with mesoporous silica nanocontainer loaded by sulfamethazine inhibitor[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2019, 128: 75-81.
- [10] YAN H, LI W, LI H, et al. Ti_3C_2 MXene nanosheets toward high-performance corrosion inhibitor for epoxy coating[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2019, 135: 156-167.
- [11] CAO X K, PAN J L, CAI G Y, et al. A chemically robust and self-healing superhydrophobic polybenzoxazine coating without fluorocarbon resin modification: Fabrication and failure mechanism[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2022, 163: 106630.
- [12] SAMIEE R, RAMEZANZADEH B, MAHDAVIAN M, et al. Designing a non-hazardous nano-carrier based on graphene oxide@polyaniline-praseodymium (III) for fabrication of the active/passive anti-corrosion coating[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 398: 123136.
- [13] KEYVANI A, YEGANEH M, REZAEYAN H. Application of mesoporous silica nanocontainers as an intelligent host of molybdate corrosion inhibitor embedded in the epoxy coated steel[J]. *Progress in Natural Science: Materials International*, 2017, 27(2): 261-267.
- [14] KASAEIAN M, GHASEMI E, RAMEZANZADEH B, et al. Construction of a highly effective self-repair corrosion-resistant epoxy composite through impregnation of 1H-benzimidazole corrosion inhibitor modified graphene oxide nanosheets (GO-BIM)[J]. *Corrosion Science*, 2018, 145: 119-134.
- [15] JIANG D, XIA X C, HOU J, et al. A novel coating system with self-reparable slippery surface and active corrosion inhibition for reliable protection of Mg alloy[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 373: 285-297.
- [16] LU H, ZHANG S T, LI W H, et al. Synthesis of graphene oxide-based sulfonated oligoanilines coatings for synergistically enhanced corrosion protection in 3.5% NaCl solution[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017,

- 9(4): 4034-4043.
- [17] HAO Y S, SUN W, JIANG L L, et al. Self-healing effect of epoxy coating containing mesoporous polyaniline hollow spheres loaded with benzotriazole[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2021, 159: 106445.
- [18] MOHAMMADZADEH A, GHAFOURI TALEGHANI H, LASHKENARI M S. Preparation and comparative study of anticorrosion nanocomposites of polyaniline/graphene oxide/clay coating[J]. *Journal of Materials Research and Technology*, 2021, 13: 2325-2335.
- [19] 张青青, 陈亚鑫, 刘仁, 等. 基于聚苯胺微胶囊的双重自修复防腐涂层[J]. *高分子学报*, 2023, 54(5): 720-730.
- ZHANG Qingqing, CHEN Yaxin, LIU Ren, et al. Dual-action self-healing anticorrosive coating based on polyaniline microcapsules[J]. *Acta Polymerica Sinica*, 2023, 54(5): 720-730(in Chinese).
- [20] DONG J H, PAN W H, LUO J, et al. Synthesis of inhibitor-loaded polyaniline microcapsules with dual anti-corrosion functions for protection of carbon steel[J]. *Electrochimica Acta*, 2020, 364: 137299.
- [21] ZHANG Y J, LI M Y, WEN J, et al. Preparation of polyaniline encapsulated acrylic resin microcapsules and its active corrosion protection of coating for magnesium alloy[J]. *Arabian Journal of Chemistry*, 2023, 16(10): 105129.
- [22] CAO Y, YUAN X W, WANG X, et al. Synthesis and controlled release kinetics of pH-sensitive hollow polyaniline microspheres encapsulated with the corrosion inhibitor[J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2021, 342: 117497.
- [23] LIANG X, LI X J, TANG Y, et al. Hyperbranched epoxy resin-grafted graphene oxide for efficient and all-purpose epoxy resin modification[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2021, 611: 105-117.
- [24] TAHERI N N, RAMEZANZADEH B, MAHDAVIAN M, et al. In-situ synthesis of Zn doped polyaniline on graphene oxide for anti-corrosive reinforcement of epoxy coating[J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2018, 63: 322-339.
- [25] AN H R, LIU K B, WANG S Q, et al. Enhanced corrosion resistance of waterborne epoxy coatings by polyaniline nanorods and nitrogen and fluorine dual-doped graphene oxide composites[J]. *ACS Applied Nano Materials*, 2023, 6(14): 13250-13259.
- [26] LIU S Y, LIU L, GUO H X, et al. Electrochemical polymerization of polyaniline-reduced graphene oxide composite coating on 5083Al alloy: Role of reduced graphene oxide[J]. *Electrochemistry Communications*, 2019, 98: 110-114.
- [27] ZHU K, LI X R, WANG H H, et al. Electrochemical and anti-corrosion behaviors of water dispersible graphene/acrylic modified alkyd resin latex composites coated carbon steel[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2017, 134(11): 44445.
- [28] 中国国家标准化管理委员会. 漆膜一般制备法: GB/T 1727—2021[S]. 北京: 中国标准出版社, 2021.
- Standardization Administration of the People's Republic of China. General methods for preparation of coating films: GB/T 1727—2021[S]. Beijing: Standards Press of China, 2021(in Chinese).
- [29] 邹明明, 李小瑞, 沈一丁, 等. 改性氧化石墨烯/聚苯胺防腐材料的制备及性能[J]. *精细化工*, 2018, 35(5): 891-900.
- ZOU Mingming, LI Xiaorui, SHEN Yiding, et al. Preparation and properties of modified graphene oxide/polyaniline anticorrosive materials[J]. *Fine Chemicals*, 2018, 35(5): 891-900(in Chinese).
- [30] WANG J J, SU W H, ZHANG J M, et al. Improving the volumetric specific capacitance of flexible polyaniline electrode: Solution casting method and effect of reduced graphene oxide sheets[J]. *Science China Materials*, 2021, 64(3): 571-580.
- [31] ZHOU C, HONG M, YANG Y, et al. Engineering sulfonated polyaniline molecules on reduced graphene oxide nano-sheets for high-performance corrosion protective coatings[J]. *Applied Surface Science*, 2019, 484(1): 663-675.
- [32] PARANGUSAN H, BHADRA J, AHMAD Z, et al. Investigation of the structural, optical and gas sensing properties of PANI coated Cu-ZnS microsphere composite[J]. *RSC Advances*, 2020, 10(45): 26604-26612.
- [33] PIRHADI TAVANDASHTI N, GHORBANI M, SHOJAEI A, et al. Inhibitor-loaded conducting polymer capsules for active corrosion protection of coating defects[J]. *Corrosion Science*, 2016, 112: 138-149.
- [34] VETHANATHAN S J K, ABOORVAKANI R, MADHU K U. Yttrium doped ZnO nanofillers reinforced epoxy coating for anticorrosion application[J]. *Inorganic Chemistry Communications*, 2022, 144: 109929.
- [35] MENG Y B, GAO Y F, LI J Y, et al. Preparation and characterization of cross-linked waterborne acrylic/PTFE composite coating with good hydrophobicity and anticorrosion properties[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2022, 653: 129872.
- [36] DUAN H L, JI J W, CAO C C, et al. Enhanced anti-corrosion performance of carbon steels via CeO₂@BNNSs/epoxy resin composite coatings[J]. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 2023, 224(11): 2300006.
- [37] DONG H Y, ZHAN Y Q, CHEN Y W, et al. Fabrication of hydrophobic and enhanced anticorrosion performance of epoxy coating through the synergy of functionalized graphene oxide and nano-silica binary fillers[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2023, 664: 131086.
- [38] LI J Y, ZHU K, FU Z L. A waterborne uniform graphene oxide-epoxy complex with enhanced anticorrosive properties enabled by intercalation polymerization[J]. *Journal of Polymer Engineering*, 2023, 43(5): 443-453.