

建筑用化学品

## 乙氧基化咪唑啉阻锈剂的制备及性能

杨振声<sup>1</sup>, 杨健<sup>1</sup>, 张晓娟<sup>1\*</sup>, 王冰<sup>2</sup>

[1. 沈阳工业大学 石油化工学院, 辽宁 辽阳 111000; 2. 赢创天大(辽阳)化学助剂有限公司, 辽宁 辽阳 111000]

**摘要:** 以油酸和羟乙基乙二胺为原料, 经酰胺化、环化反应生成咪唑啉中间体, 咪唑啉中间体与环氧乙烷反应得到乙氧基化咪唑啉阻锈剂。通过失重法、盐水浸渍法、盐水浸烘实验、电化学综合实验和 SEM 评价了该阻锈剂对 Q235 碳钢在质量分数 3.5% NaCl 的饱和 Ca(OH)<sub>2</sub> 溶液的阻锈性能, 通过水泥净浆流动性实验测试该阻锈剂对混凝土流动性的影响。结果表明, 该阻锈剂在质量分数 3.5% NaCl 的饱和 Ca(OH)<sub>2</sub> 腐蚀介质中能有效地保护 Q235 碳钢免遭腐蚀。该阻锈剂是以抑制阳极反应为主的混合型阻锈剂, 当阻锈剂掺量为 4% (以腐蚀介质质量为准) 时, 碳钢的阻锈效率达到 99.13%, SEM 显示碳钢表面光滑平整。该阻锈剂对混凝土流动性无明显不利影响。

**关键词:** 混凝土; 阻锈剂; 电化学; 钢筋腐蚀; 咪唑啉; 建筑用化学品

**中图分类号:** TG174.42 **文献标识码:** A **文章编号:** 1003-5214 (2022) 04-0844-09

## Preparation and performance of ethoxylated imidazoline rust inhibitor

YANG Zhensheng<sup>1</sup>, YANG Jian<sup>1</sup>, ZHANG Xiaojuan<sup>1\*</sup>, WANG Bing<sup>2</sup>

[1. School of Petrochemical Engineering, Shenyang University of Technology, Liaoyang 111000, Liaoning, China;  
2. Evonik Big (Liaoyang) Chemical Additives GmbH, Liaoyang 111000, Liaoning, China]

**Abstract:** An imidazoline intermediate was synthesized through amidation and cyclization reactions between oleic acid and hydroxy ethyl ethylene diamine. And then the imidazoline intermediate reacted with ethylene oxide to obtain an ethoxylated imidazoline rust inhibitor. The corrosion inhibition performance of the rust inhibitor on Q235 carbon steel in mass fraction 3.5% NaCl saturated Ca(OH)<sub>2</sub> was evaluated by weight loss method, salt water immersion method, salt water immersion drying experiment, electrochemical comprehensive experiment and SEM. The influence of the rust inhibitor on the concrete fluidity was tested by cement paste fluidity experiment. The results showed that the rust inhibitor could effectively protect Q235 carbon steel from corrosion in mass fraction 3.5% NaCl saturated Ca(OH)<sub>2</sub> corrosive medium. The rust inhibitor was a mixed type rust inhibitor which mainly inhibited the anode reaction. When the appropriate fraction of rust inhibitor was 4%, the corrosion inhibition efficiency of the carbon steel reached 99.13%. SEM result revealed that the surface of carbon steel was smooth and flat. In addition, the rust inhibitor had no obvious adverse effect on the fluidity of concrete.

**Key words:** concrete; rust inhibitor; electrochemistry; steel bar corrosion; imidazoline; building chemicals

随着国内沿海地区大型工程的兴建, 每年因钢筋腐蚀造成的经济损失越来越大, 钢筋过早腐蚀不仅给国民经济造成严重损害, 对人民群众的生命财产安全也是重大的隐患<sup>[1-2]</sup>。目前, 全球腐蚀成本估计为 2.5 万亿美元, 相当于全球 GDP 的 3.4%<sup>[3]</sup>。中

国每年的腐蚀总成本估计为 2127.80 亿元, 相当于 GDP 的 3.34%<sup>[4]</sup>, 有研究表明, 美国每年估计的腐蚀直接成本总额为 2760 亿美元, 相当于美国 GDP 的 3.1%<sup>[5]</sup>。就美国桥梁的腐蚀情况来看, 美国每 60 万座桥中, 有 40% 的桥梁因为钢筋腐蚀承载能

收稿日期: 2021-11-16; 定用日期: 2022-01-17; DOI: 10.13550/j.jxhg.20211162

基金项目: 辽宁省教育厅青年基金 (LQGD2020019)

作者简介: 杨振声 (1985—), 男, 讲师, 博士生, E-mail: 1044945@qq.com。联系人: 张晓娟 (1965—), 女, 教授, E-mail: 1664392140@qq.com。

力下降, 年修复费用高达 2000 亿美元。经美国技术评估委员会确认, 维持一座桥 40 年的修复费用, 与初步建成 4 座桥的费用相当<sup>[6-7]</sup>。而造成混凝土中钢筋腐蚀的主要“元凶”是氯盐<sup>[8]</sup>。为防止 Cl<sup>-</sup>对混凝土中的钢筋造成腐蚀, 损害混凝土的结构性能, 提供有效的辅助措施已经变得非常必要。

使用阻锈剂是最有效和经济的方法之一。根据化学成分的不同, 阻锈剂通常分为有机阻锈剂和无机阻锈剂<sup>[9]</sup>。其中, 亚硝酸钙是最具代表性的无机阻锈剂<sup>[10]</sup>, 它使用操作简单且具有良好的阻锈性能, 但亚硝酸盐会加速混凝土的凝结<sup>[11]</sup>, 并降低混凝土的坍落度<sup>[12]</sup>, 而且它具有致癌性和毒性, 在德国、瑞士等欧洲国家已被禁用<sup>[13]</sup>。为寻求更高效绿色的阻锈剂, 科研学者逐渐转向了有机阻锈剂的研究。传统的有机阻锈剂有醇胺类、氨基醇类、羧酸盐类、咪唑啉类以及脂肪酸酯类等<sup>[14]</sup>。其中, 咪唑啉类阻锈剂由于其独特的分子结构<sup>[15]</sup>, 在金属防腐领域应用广泛, 传统的咪唑啉阻锈剂水溶性差<sup>[16]</sup>, 在混凝土中分散不均匀, 无法给混凝土中的钢筋提供有效的保护, 且油性外加剂会降低混凝土中粗细骨料的黏结力, 导致混凝土强度降低<sup>[17]</sup>, 在实际应用中会造成阻锈效果差等限制。

为既能保证咪唑啉阻锈剂的阻锈效果, 又能避免影响混凝土结构的性能, 本课题组提出以油酸和羟乙基乙二胺为原料制备咪唑啉环结构, 参考聚羧酸减水剂单体的结构<sup>[18]</sup>, 在咪唑啉环上引入长链烷基的同时加成相应量的环氧乙烷。一方面, 能增大分子的 HLB 值, 赋予其亲水性, 在增强其吸附能力的基础上还能增加分子的空间位阻与保护层厚度, 咪唑啉环在金属表面可以形成一层保护膜, 长链烷

基与乙氧基化链段再形成另一层保护膜, 双层膜可以有效防止腐蚀介质的侵入; 另一方面, 羟乙基乙二胺为单羟基化合物, 形成咪唑啉环后只有一个羟基存在, 有利于加成环氧乙烷后相对分子质量(简称分子量)的分布, 能够避免多胺化合物生成的咪唑啉环因存在伯胺上的两个氢都会与环氧乙烷反应, 造成分子量分布太宽影响阻锈效果的弊端。并通过失重法、盐水浸渍法、盐水浸烘实验、电化学测试和微观腐蚀形貌观察等研究阻锈剂的阻锈性能, 并对水泥净浆的流动度进行了测试, 以期制备一种高效、性能优良的阻锈剂, 解决碳钢腐蚀造成的损害。

## 1 实验部分

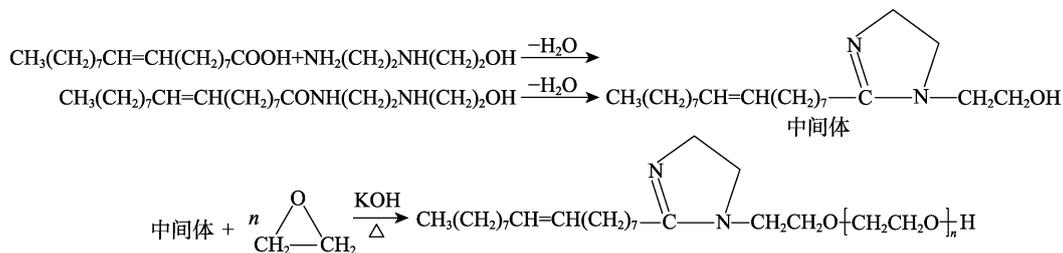
### 1.1 试剂与仪器

油酸、羟乙基乙二胺、二甲苯、氢氧化钙、氯化钠、无水乙醇、环氧乙烷, AR, 天津瑞金特化学品有限公司; 环氧树脂(型号: 6101)、聚酰胺树脂(型号: 650), 沈阳正泰防腐材料有限公司; 普通油溶性咪唑啉阻锈剂(型号: BXH-102), 湖北本心环保科技股份有限公司。

CHI760E 电化学工作站, 上海辰华仪器有限公司; TENSOR II 型红外光谱仪, 德国布鲁克仪器公司; Bruker Avance Neo 600 型核磁共振谱仪, 瑞士 Bruker 公司; 217 型甘汞电极, 上海仪电科学仪器股份有限公司; S-3400 扫描电子显微镜, 日立高新技术国际贸易有限公司; DL334002 数字万用表, 宁波得力工具有限公司; NJ-160A 水泥净浆搅拌机, 无锡市建工实验仪器设备有限公司。

### 1.2 合成

乙氧基化咪唑啉阻锈剂的合成路线如下所示。



油酸与羟乙基乙二胺在加热条件反应得到咪唑啉中间体。然后将咪唑啉中间体与环氧乙烷加成聚合, 生成目标产物乙氧基化咪唑啉阻锈剂。

#### 1.2.1 咪唑啉中间体的合成

将油酸和羟乙基乙二胺按物质的量比 1 : 1.2 依次加入 250 mL 四口烧瓶中, 再加入占反应物总质量 30% 的二甲苯作为携水剂。加热搅拌, 升温至 140~160 °C 二甲苯开始回流进行酰胺化反应 4 h。再升温至 220~230 °C, 发生环化反应 6 h。反应结束后, 降至室温, 用旋转蒸发器减压蒸出多余的二甲苯及

过量的羟乙基乙二胺, 得到红棕色固体, 即咪唑啉中间体, 收率为 94%。

#### 1.2.2 乙氧基化咪唑啉阻锈剂的合成

将 350 g 咪唑啉中间体(1 mol)倒入高压釜中, 再加入占咪唑啉中间体质量 0.3% 的氢氧化钾催化剂, 密闭后通入环氧乙烷使釜内压力在 0.2 MPa, 加热至 120 °C 开始引发反应, 当釜内压力开始下降时, 不断滴加环氧乙烷进行加成反应, 保持温度在 120~130 °C, 直至加入 2640 g 环氧乙烷(60 mol)。加完后再保持此温度老化 30 min, 降温后得到产物

乙氧基化咪唑啉阻锈剂 2940 g, 收率为 98.3%。参照 GB/T 7383—2020《非离子表面活性剂—羟值的测定》的方法测定产物的羟值为 19.79 mg KOH/g, 相对分子质量约为 2834.7。

### 1.3 产物表征

#### 1.3.1 FTIR 测试

将反应生成的咪唑啉中间体以及产物阻锈剂用红外光谱仪 (KBr 压片法) 测定其特征吸收峰。

#### 1.3.2 <sup>1</sup>H NMR

采用核磁共振波谱仪对产物的结构进行表征。

### 1.4 阻锈剂性能测试

#### 1.4.1 水溶性测试

取相应质量的乙氧基化咪唑啉阻锈剂, 以水为溶剂, 配制质量分数分别是 5%、10%、15% 的水溶液, 观察其水溶性。

#### 1.4.2 HLB 值测定

采用水数法测定阻锈剂的 HLB 值。称取 0.2 g 阻锈剂试样, 溶解在 20 mL 二噁烷/苯溶液 (两者体积比为 96:4) 中, 用蒸馏水滴定至溶液呈明显可见的混浊, 记录所耗水量, 重复测试 3 次取平均值。其 HLB 值按下式计算:

$$\text{HLB} = 57.91 \lg w - 58.55 \quad (1)$$

其中:  $w$  为滴定所耗水量, mL。

#### 1.4.3 失重法测阻锈效率

将 Q235 碳钢筋棒 (尺寸为直径 10 mm、长度 50 mm) 浸泡在腐蚀介质 [质量分数 3.5% NaCl 的饱和 Ca(OH)<sub>2</sub> 溶液] 中, 通过添加不同质量分数的阻锈剂 (以腐蚀溶液的质量为基准), 在 25 °C 下, 定期测量碳钢的质量, 其阻锈效率 ( $\eta$ ) 按下式计算:

$$\eta / \% = \frac{\Delta M_0 - \Delta M_1}{\Delta M_0} \times 100 \quad (2)$$

其中:  $\eta$  为碳钢阻锈效率, %;  $\Delta M_0$  为不添加阻锈剂时碳钢的质量损失, g;  $\Delta M_1$  为添加阻锈剂后碳钢的质量损失, g。

#### 1.4.4 盐水浸渍法测阻锈效率

参照国家标准 GB/T 9231—2008《钢筋阻锈剂应用技术规程》的方法进行评价, 将 Q235 碳钢筋棒浸泡在腐蚀介质为质量分数 1.15% NaCl 的饱和 Ca(OH)<sub>2</sub> 溶液中, 分两组分别加入占腐蚀介质质量 2.2% 的乙氧基化咪唑啉阻锈剂和普通咪唑啉阻锈剂 (指没有加成环氧乙烷改性的油溶性咪唑啉阻锈剂, 下同), 相互对比。在 1、2、3、6 h 和 1、3、5、7 d 测量各组碳钢的自然电位, 并观察碳钢表面有无锈蚀发生。

#### 1.4.5 盐水浸烘实验

用 Q235 碳钢材质, 尺寸为直径 10 mm、长度 100 mm 的钢棒, 参照国家标准 GB 8076—2016《混凝土外加剂》设计混凝土配合比,  $m$ (水泥):  $m$ (标

准砂) = 1:2, 水灰比为 0.6, 在混凝土内掺入质量为拌合水质量 3.5% 的 NaCl, 阻锈剂掺量为水泥质量的 0.5%、1%、2%、3%、4% 和 5%, 将 Q235 碳钢筋棒插入混凝土形成 6 组实验试块, 空白组试块有 6 块, 阻锈剂每组试块有 4 块。将试块养护 7 d 后, 放入烘箱中, 在 (80±5) °C 下烘干 24 h, 冷却后放到质量分数 3.5% 氯化钠水溶液的塑料箱中浸泡 4 d, 取出, 再放入 (60±5) °C 的烘箱中烘 3 d, 以此为 1 个循环, 3 个循环后劈开试块, 测定试块中碳钢锈积率 ( $R$ ):

$$R / \% = \frac{A}{A_0} \times 100 \quad (3)$$

其中:  $R$  为碳钢锈积率, %;  $A$  为经过 3 次循环浸烘后碳钢锈蚀面积, mm<sup>2</sup>;  $A_0$  为碳钢的表面积, 3140 mm<sup>2</sup>。

#### 1.4.6 电化学法测阻锈效率

电化学测试采用三电极体系, 工作电极为打磨抛光的 Q235 碳钢筋棒, 除工作面外, 用环氧树脂封涂, 电解质溶液为质量分数 3.5% NaCl 的饱和 Ca(OH)<sub>2</sub> 溶液, 参比电极为饱和甘汞电极, 辅助电极为铂电极, 电压范围设定为 -1~0 V, 扫速为 10 mV/s, 测定钢棒在不同质量分数阻锈剂 (以电解质溶液质量为基准) 下钢棒的动电位极化曲线。极化曲线阻锈效率的计算公式为:

$$\text{IE} / \% = \frac{I_0 - I_{\text{加}}}{I_0} \times 100 \quad (4)$$

其中: IE 为极化测试的碳钢阻锈效率, %;  $I_0$  为未添加阻锈剂时碳钢的腐蚀电流密度,  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ ;  $I_{\text{加}}$  为加入阻锈剂后碳钢的腐蚀电流密度,  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 。

交流阻抗测试同样采用三电极体系<sup>[19]</sup>, 选取在开路电位下, 频率范围是 0.1~1×10<sup>5</sup> Hz, 振幅为 10 mV, 测试数据用 ZsimpWin 分析软件进行分析拟合<sup>[20]</sup>。

#### 1.4.7 SEM 表征

将尺寸为 10 mm×10 mm×2 mm 的 Q235 碳钢经过打磨抛光后, 腐蚀介质为质量分数 3.5% NaCl 的饱和 Ca(OH)<sub>2</sub> 溶液, 以腐蚀溶液质量为基准向其中添加不同质量分数的阻锈剂, 实验结束后, 去除表面油垢, 用扫描电子显微镜观察钢片表面腐蚀形貌。

#### 1.4.8 水泥净浆流动度

参照国家标准 GB/T 8077—2000《混凝土匀质性试验方法》。取 300 g 水泥, 加入 180 g 水, 然后添加不同质量分数的乙氧基化咪唑啉阻锈剂 (以水泥的质量为基准) 和普通咪唑啉阻锈剂, 经过水泥净浆搅拌机搅拌完全后, 放置 30 s 和 60 min 进行实验, 将模具放置在玻璃板上倒满, 提起后测量水泥互相垂直两个方向的最大直径, 取平均值作为净浆的流动度 ( $D_{\text{flow}}$ )。

## 2 结果与讨论

### 2.1 结构表征

咪唑啉中间体和乙氧基化咪唑啉的红外光谱、 $^1\text{H}$ NMR 谱图和  $^{13}\text{C}$ NMR 谱图, 见图 1~3。

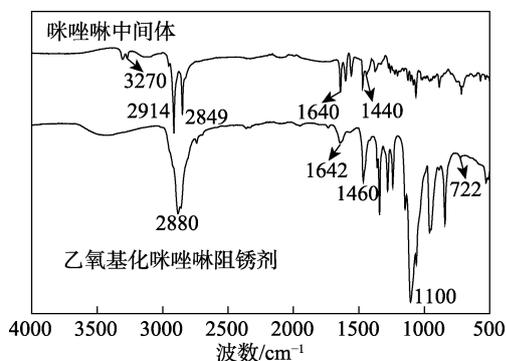


图1 咪唑啉中间体和乙氧基化咪唑啉的 FTIR 谱图  
Fig. 1 FTIR spectra of imidazoline intermediate and ethoxylated imidazoline

由图 1 可见, 对于咪唑啉中间体,  $2849\sim 2914\text{ cm}^{-1}$  为  $-\text{CH}_3$ 、 $-\text{CH}_2$  的  $\text{C}-\text{H}$  伸缩振动吸收峰, 在  $1750\sim 1770\text{ cm}^{-1}$  没有出现  $\text{C}=\text{O}$  吸收峰, 表明油酸反应完全, 在  $1640\text{ cm}^{-1}$  为咪唑啉环的  $\text{C}=\text{N}$  特征吸收峰,  $1440\text{ cm}^{-1}$  处是  $\text{C}-\text{N}$  的特征吸收峰, 证明得到了咪唑啉中间体。乙氧基化咪唑啉阻锈剂的红外光谱图中,  $1642\text{ cm}^{-1}$  为咪唑啉环  $\text{C}=\text{N}$  特征吸收峰,  $1100\text{ cm}^{-1}$  处的强吸收峰为聚氧乙烯链上  $\text{C}-\text{O}-\text{C}$  的伸缩振动吸收峰, 在  $722\text{ cm}^{-1}$  处为  $(\text{CH}_2)_n$  面内摇摆振动吸收峰<sup>[21]</sup>, 由此可以确定合成了目标产物乙氧基化咪唑啉。

由图 2 可见,  $\delta 0.90$  处为长链烷基末端的甲基特征峰,  $\delta 1.30$  附近是长链烷基上的 10 个亚甲基的 20 个氢,  $\delta 1.59$  处是与咪唑啉环相连的第 2 个亚甲基的两个氢,  $\delta 1.90$  处是长链烷基上碳碳双键旁边的 2 个亚甲基的 4 个氢,  $\delta 2.40$  处是与咪唑啉环相连的亚甲基的 2 个氢,  $\delta 3.31$  处是咪唑啉环上的两个亚甲基的氢,  $\delta 3.70$  处是聚醚长链的特征峰,  $\delta 4.87$  处是重水溶剂峰,  $\delta 5.34$  处是长链烷基上碳碳双键的两个氢。

从图 3 发现,  $\delta 14.41$  处为长链烷基末端的甲基特征峰,  $\delta 22.58$  是与末端甲基相连亚甲基的特征峰,  $\delta 27.02$  处是与咪唑啉环相连的第 2 个亚甲基的特征峰,  $\delta 29.34$  附近是长链烷基上的 12 个亚甲基的特征峰,  $\delta 39.67$  附近是溶剂二甲基亚砜- $d_6$  的特征峰,  $\delta 53.57$  处是咪唑啉环上和与 N 相连的 3 个亚甲基的峰,  $\delta 70.26$  处是聚醚长链的特征峰,  $\delta 129.86$  处是长链烷基上碳碳双键旁边的 2 个亚甲基的特征峰。

由此可以表明, 目标产物被成功合成。

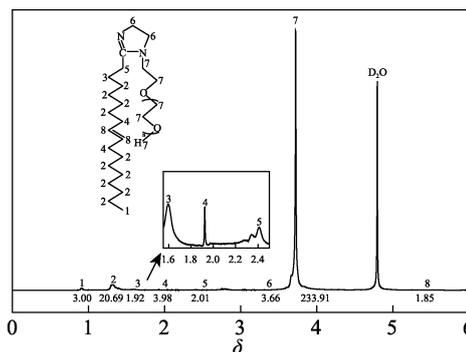


图2 乙氧基化咪唑啉的  $^1\text{H}$ NMR 谱图  
Fig. 2  $^1\text{H}$ NMR spectrum of ethoxylated imidazoline

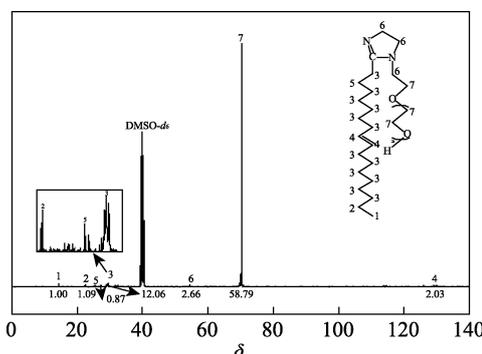


图3 乙氧基化咪唑啉的  $^{13}\text{C}$ NMR 谱图  
Fig. 3  $^{13}\text{C}$ NMR spectrum of ethoxylated imidazoline

### 2.2 水溶性分析

不同质量分数的乙氧基化咪唑啉水溶液放置 3 个月的照片, 见图 4。由图 4 可见, 聚合生成的乙氧基化咪唑啉具有很好的水溶性, 能够与水互溶, 乙氧基化咪唑啉水溶液都呈均一透明液体, 且放置 3 个月无分层、无析出。通过水数法测定该阻锈剂的 HLB 值为 17.78, 说明它具有良好的亲水性。这是因为在咪唑啉结构上引入乙氧基化长链, 能很好地改善阻锈剂的亲水性能, 让分子更好地在水中溶解。

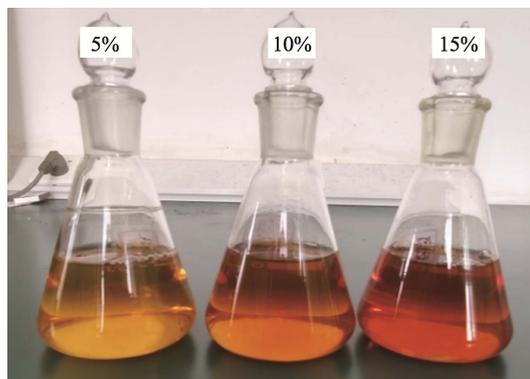


图4 不同质量分数的乙氧基化咪唑啉阻锈剂水溶液照片  
Fig. 4 Photos of aqueous solutions of ethoxylated imidazoline with different mass fractions

### 2.3 失重法分析

在 20 °C 下，腐蚀时间为 150 d，测得不同掺量阻锈剂对 Q235 碳钢的阻锈效果，结果如图 5 所示。

从图 5 发现，随着乙氧基化咪唑啉阻锈剂掺量的不断增加和腐蚀时间的延长，阻锈效率大致呈逐渐增加趋势。在 150 d 时，质量分数为 5% 的阻锈剂阻锈效率达到 97.7%，说明随着阻锈剂质量分数和腐蚀时间的增加，阻锈剂分子不断地吸附到碳钢表面，在钢筋表面覆盖面积逐渐达到饱和<sup>[22]</sup>，有效阻止了腐蚀介质的侵蚀。从图上还发现，当阻锈剂质量分数为 0.5%，腐蚀时间为 60 d 时，阻锈效率有所下降，这是因为，当阻锈剂加入较少时，保护膜的形成要慢些，由于 Cl<sup>-</sup> 的侵蚀作用导致吸附膜被破坏。而阻锈剂分子中引入的乙氧基化结构，不仅增强了阻锈剂分子的吸附能力，还加强了阻锈剂的亲水性能，更有利于阻锈剂分子在水中的扩散，所以随着时间的增加，阻锈剂分子不断吸附到碳钢的表面，使碳钢表面的吸附膜得到修复，碳钢重新得到有效的保护，在第 150 d，质量分数 0.5% 的阻锈剂阻锈效率达到了 91.01%。

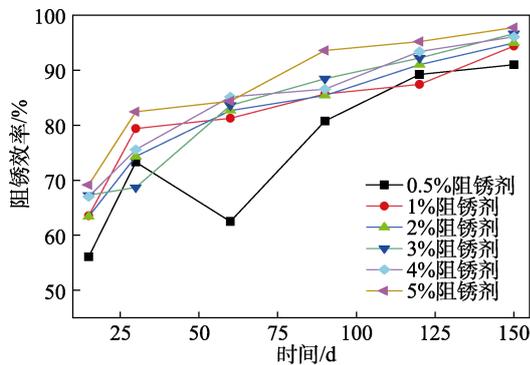


图 5 不同质量分数阻锈剂下的阻锈效率

Fig. 5 Corrosion inhibition efficiency of rust inhibitor with different mass fractions

### 2.4 盐水浸渍法分析

根据碳钢自然电位的判定标准，电位在 0~ -250 mV 范围内，碳钢处于钝化状态；在 -250~ -350 mV 碳钢处于不确定状态，可能出现腐蚀；低于 -350 mV 认为碳钢处于腐蚀状态<sup>[23]</sup>。将 Q235 碳钢在 20 °C 下进行自然电位测试（结果见表 1），并观察碳钢表面有无锈蚀发生。

经观察发现，空白实验在第 3 d 碳钢表面就出现锈迹，第 7 d 天已经出现局部锈斑；普通咪唑啉阻锈剂的碳钢局部也在第 5 d 出现锈蚀；而添加乙氧基化咪唑啉阻锈剂的碳钢 7 d 内并无锈迹产生。由表 1 可知，空白实验在 6 h 内碳钢的自然电位在 -160~ -210 mV 范围内，因为在混凝土体系中，碳钢

表面可以形成一层钝化膜来保护碳钢，但腐蚀介质里的 Cl<sup>-</sup> 很容易破坏这层钝化膜造成腐蚀，所以随着时间的增加，碳钢表面的钝化膜被破坏，碳钢的自然电位也不断下降。普通咪唑啉阻锈剂由于水溶性差导致其在腐蚀体系中分散性差，难以全面覆盖碳钢表面保护碳钢免受侵蚀。而乙氧基化咪唑啉阻锈剂水溶性好，在水中扩散快，可以迅速增加碳钢表面的钝化膜厚度<sup>[24]</sup>，增强了阻止 Cl<sup>-</sup> 渗透的能力，使碳钢更快地进入钝化状态。

表 1 碳钢的自然电位  
Table 1 Natural potential of steel bar

| 时间  | 空白/mV | 普通咪唑啉阻锈剂/mV | 乙氧基化咪唑啉阻锈剂/mV |
|-----|-------|-------------|---------------|
| 1 h | -163  | -123        | -118          |
| 2 h | -182  | -131        | -124          |
| 3 h | -186  | -140        | -126          |
| 6 h | -210  | -157        | -134          |
| 1 d | -228  | -181        | -160          |
| 3 d | -240  | -198        | -166          |
| 5 d | -256  | -213        | -183          |
| 7 d | -262  | -227        | -183          |

### 2.5 盐水浸烘实验分析

将经过循环浸烘的标准混凝土试块沿着碳钢放置的方向劈裂试块，观察不同掺量阻锈剂条件下碳钢的锈蚀情况，然后测量碳钢的锈蚀面积并计算碳钢的锈积率，取每组实验碳钢锈积率的平均值作图 6。

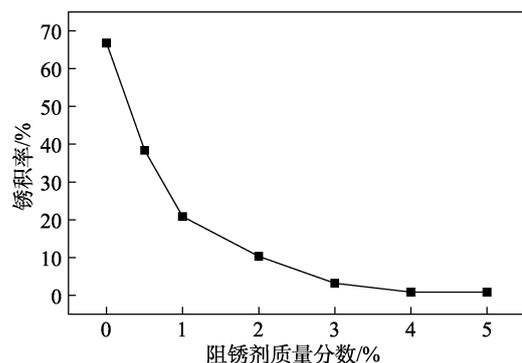


图 6 不同质量分数阻锈剂水泥试块的碳钢锈积率

Fig. 6 Corrosion rate of steel bars in cement test blocks with different mass fractions of rust inhibitor

根据图 6 可以发现，随着阻锈剂质量分数的增加，碳钢锈积率不断降低，从掺量为 0 到 0.5%，碳钢锈积率下降了 28.4%，有效地降低了碳钢的腐蚀速率，说明该阻锈剂即使在低掺量条件下也能有效降低碳钢的腐蚀，延长碳钢的使用寿命。从实验数据可以发现，该阻锈剂在添加量为 4% 和 5% 时碳钢

锈积率都是 0.8%, 说明碳钢表面覆盖面积已趋于饱和, 能有效保护碳钢不被侵蚀。该实验数据也表明在混凝土中, 该阻锈剂分子中极性基团的 N 原子可以很好地与碳钢表面的空 *d* 轨道结合形成配位键<sup>[25]</sup>, 吸附在碳钢表面并形成一层致密的钝化膜, 在经过干湿高温的循环腐蚀过程中, 依然能很好地吸附在碳钢表面成膜, 有效阻挡 Cl<sup>-</sup> 的入侵, 减缓碳钢的腐蚀。

## 2.6 电化学综合实验

### 2.6.1 极化曲线

在 20 °C 下, 将 Q235 碳钢放在腐蚀介质为质量分数 3.5% NaCl 的饱和 Ca(OH)<sub>2</sub> 溶液中, 通过添加不同质量分数的阻锈剂测量碳钢的极化曲线如图 7 所示, 相关数据如表 2 所示。

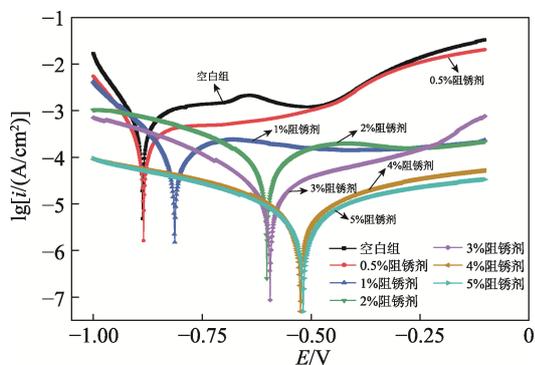


图 7 Q235 碳钢在不同质量分数阻锈剂下的极化曲线  
Fig. 7 Polarization curves of Q235 steel bar under different mass fractions of rust inhibitor

表 2 Q235 碳钢在不同质量分数阻锈剂下的极化曲线数据  
Table 2 Polarization curves data of Q235 steel bar test bars under different mass fractions of rust inhibitor

| 阻锈剂质量分数/% | 腐蚀电位/mV | 腐蚀电流密度/( $\mu$ A/cm <sup>2</sup> ) | 阻锈效率/% |
|-----------|---------|------------------------------------|--------|
| 0         | -886    | 63.08                              | 0      |
| 0.5       | -882    | 32.39                              | 48.65  |
| 1         | -813    | 15.34                              | 75.68  |
| 2         | -605    | 8.76                               | 86.11  |
| 3         | -594    | 2.13                               | 96.62  |
| 4         | -522    | 0.55                               | 99.13  |
| 5         | -517    | 0.45                               | 99.28  |

根据图 7 和表 2 发现, 与不添加阻锈剂的空白组相比, 添加阻锈剂的碳钢的极化曲线整体向下移动, 阴极和阳极曲线都向低电流密度区域移动, 对腐蚀的阳极和阴极都有抑制作用, 阳极区出现明显的钝化区间, 腐蚀电位正移, 表明阻锈剂分子对 Q235 碳钢溶解反应比对 H<sup>+</sup> 还原更具有抑制力, 是以抑制阳极反应为主的混合型阻锈剂<sup>[26]</sup>。根据 Evans 极化图<sup>[27]</sup>, 随着阻锈剂质量分数的增加, 阳极极化率和

阴极极化率同时增大, 降低了体系的腐蚀电流, 且极化曲线不断向正电位移动, 最大正移电位达到 369 mV。当阻锈剂的质量分数增加到 4% 时, 阻锈效率达到 99.13%。表明阻锈剂随其添加量的增大有效加强了碳钢表面钝化膜的厚度和覆盖面积, 降低了腐蚀离子与碳钢的接触几率, 达到了阻止碳钢生锈的目的<sup>[28]</sup>。

从分子结构来看, 该阻锈剂具有带两个 N 原子的五元芳杂环、长链烷基和加成的乙氧基长链, N 原子容易向碳钢表面 Fe 原子的空轨道供应电子螯合形成共价键, 较多的 N 原子使其在碳钢表面具有较多的吸附中心, 即“锚点”的个数, 增强了阻锈剂分子在碳钢表面的吸附强度与稳定性<sup>[29]</sup>。长链烷基一方面可以增强阻锈剂分子的电子密度提高吸附膜的稳定性, 另一方面对铁离子向外扩散和腐蚀离子向内扩散形成阻碍<sup>[30]</sup>。乙氧基长链则提高阻锈剂分子的水溶性, 增强其在混凝土体系中的分散性, 使其快速的移动到碳钢表面形成保护膜。

### 2.6.2 阻抗测试

对 Q235 碳钢在不同质量分数阻锈剂中进行了电化学阻抗谱分析, 结果如图 8 所示。

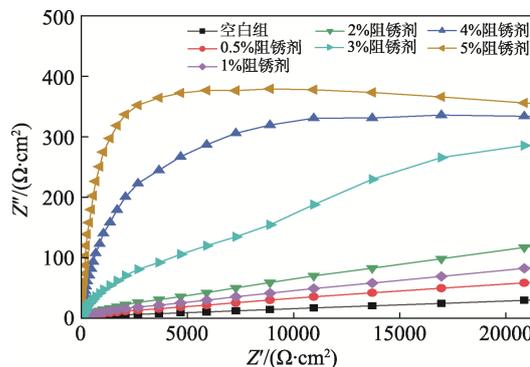


图 8 Q235 钢筋在不同质量分数阻锈剂下的阻抗曲线  
Fig. 8 Impedance curves of Q235 steel bar under different mass fractions of rust inhibitor

使用 ZsimpWin 分析软件对上述阻抗谱进行分析拟合, 等效电路图如图 9 所示, 其中,  $R_s$  代表电解质溶液电阻, CPE1 代表溶液/碳钢界面双电层常相位角元件,  $R_c$  代表钝化/吸附膜电阻, CPE2 代表碳钢/吸附膜界面常相位角元件,  $R_{ct}$  代表溶液电荷转移电阻。具体拟合数据如表 3 所示。

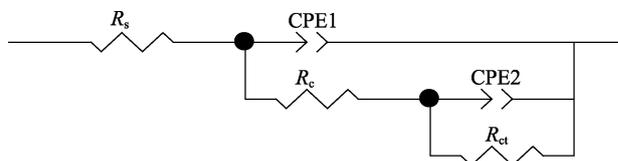


图 9 等效模拟电路  
Fig. 9 Equivalent analog circuit

从图 8 可以看出,在所研究的阻锈剂质量分数范围内,阻抗曲线随阻锈剂质量分数的增大,容抗弧的半径也逐渐增大<sup>[31]</sup>,表明阻锈剂质量分数的增加增大了体系的阻抗,阻碍电化学反应的发生。结合拟合数据(表 3)可知,随着阻锈剂质量分数的增大,溶液的  $R_{ct}$  不断增大,这是阻锈剂分子中乙氧基化长链中的 O 能够增强咪唑啉结构的吸附性能,使阻锈剂分子随质量分数的增加不断吸附在碳钢表

面,覆盖面积也在不断增大,在碳钢表面形成了致密的吸附层,顶替碳钢表面的水分子和  $Cl^-$ ,碳钢表面孔隙变小、屏蔽效应增强,提高了碳钢的抗腐蚀能力。且由于碳钢表面吸附膜致密性的改善,使得碳钢表面的 CPE1 和 CPE2 界面电容也随之降低。但阻锈剂质量分数过大,一方面钢棒的表面积趋于饱和,另外可能会影响阻锈剂分子在碳钢表面排列的有序性,在阻锈剂质量分数为 5% 的体系中,  $R_{ct}$  就有所降低。

表 3 Q235 碳钢在不同质量分数阻锈剂下的阻抗曲线拟合数据

Table 3 Fitting data of impedance curves of Q235 steel bar under different mass fractions of rust inhibitor

| 阻锈剂质量分数/% | $R_p/(\Omega \cdot cm^2)$ | CPE1/ $(\mu F \cdot cm^2)$ | $R_c/(\Omega \cdot cm^2)$ | CPE2/ $(\mu F \cdot cm^2)$ | $R_{ct}/(\Omega \cdot cm^2)$ |
|-----------|---------------------------|----------------------------|---------------------------|----------------------------|------------------------------|
| 0         | 9.135                     | $2.619 \times 10^{-3}$     | 63.23                     | $6.800 \times 10^{-3}$     | 2652                         |
| 0.5       | 10.040                    | $5.364 \times 10^{-4}$     | 46.09                     | $3.043 \times 10^{-3}$     | 2935                         |
| 1         | 25.880                    | $7.733 \times 10^{-4}$     | 103.70                    | $2.404 \times 10^{-3}$     | 7922                         |
| 2         | 26.110                    | $6.42 \times 10^{-4}$      | 150.50                    | $1.594 \times 10^{-3}$     | 9072                         |
| 3         | 20.030                    | $1.453 \times 10^{-4}$     | 269.00                    | $3.996 \times 10^{-4}$     | 9142                         |
| 4         | 22.330                    | $7.479 \times 10^{-5}$     | 836.10                    | $1.042 \times 10^{-4}$     | 11540                        |
| 5         | 50.070                    | $4.168 \times 10^{-5}$     | 1225.00                   | $1.160 \times 10^{-4}$     | 11430                        |

### 2.7 腐蚀形貌分析

在 20 °C 下,将打磨好的 Q235 钢片经过不同质量分数的阻锈剂浸泡后,用扫描电子显微镜观察钢片表面腐蚀情况,结果见图 10。可以看出,没有加入阻锈剂的钢片表面出现了大量明显的点蚀、孔洞,随着阻锈剂质量分数的增加,钢片表面的腐蚀情况明显得到改善,说明该阻锈剂对 Q235

碳钢在  $Cl^-$  侵蚀环境下具有优秀的阻锈性能。当阻锈剂质量分数为 4% 时,碳钢表面光滑平整,且本实验结果与失重法、盐水浸渍实验、盐水浸烘实验以及电化学实验的测试结果相一致,证明乙氧基化咪唑啉阻锈剂具有良好的阻锈性能,对 Q235 碳钢能起到良好的保护作用,能够延长碳钢的使用寿命。

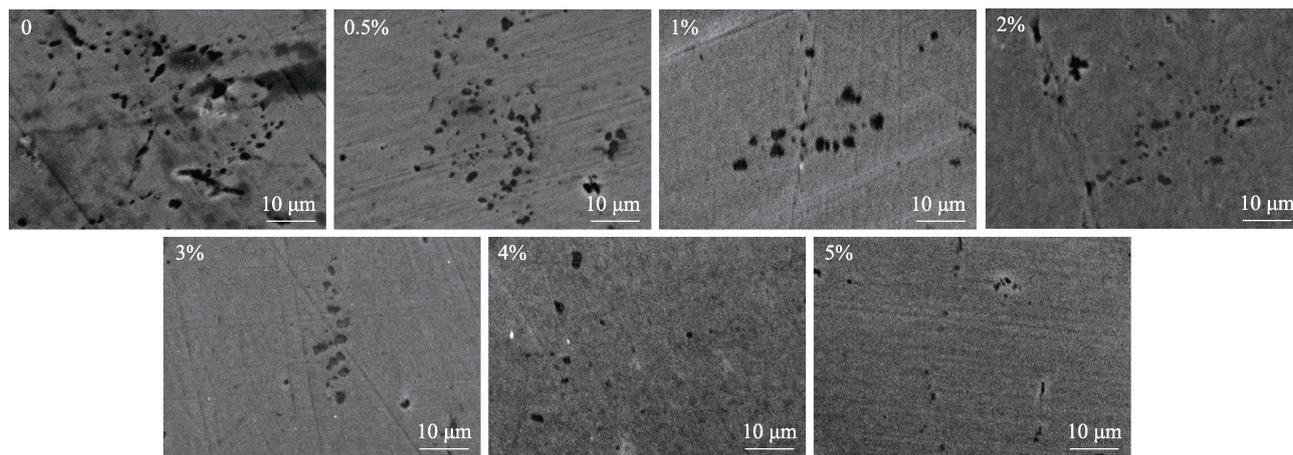


图 10 不同质量分数阻锈剂条件下 Q235 碳钢腐蚀形貌

Fig. 10 Corrosion morphology of Q235 carbon steel under different mass fractions of rust inhibitor

### 2.8 水泥净浆流动度测试

在 20 °C 下,分别对不同质量分数的普通咪唑啉阻锈剂和乙氧基化咪唑啉阻锈剂的水泥净浆的流动度进行测试,结果如图 11 所示。

普通咪唑啉阻锈剂由于  $-CH_3$ 、 $-(CH_2)_N$  等憎

水基团无法很好地与水作用,从图 11 中可以看到,普通咪唑啉阻锈剂的加入大大降低了水泥净浆的流动性,质量分数 4% 时净浆流动度已经低于 220 mm。而乙氧基化长链的引入增强了咪唑啉结构的亲水性,使分子能够通过氢键与水分子形成短暂键,降

低了咪唑啉结构对净浆流动性的影响。根据图 11 测定的数据发现, 乙氧基化咪唑啉阻锈剂质量分数的增加, 会使水泥净浆的流动度略微降低, 当添加质量分数 5% 乙氧基化咪唑啉阻锈剂时, 30 s 和 60 min 测定水泥净浆的流动度为 250.3 和 240.0 mm, 与零添加相比减少了 4.7 和 6.0 mm。这可能是阻锈剂质量分数的增大增强了咪唑啉结构与水分子之间相互作用, 对水分子的排斥作用增强, 导致水泥的分散性、自由性相应减少, 降低了水泥净浆的流动度。水泥净浆流动度在 220~260 mm 是水泥实际应用的最佳范围<sup>[32]</sup>, 因此, 乙氧基化咪唑啉阻锈剂在适用范围内, 不会损害水泥净浆的流动度。

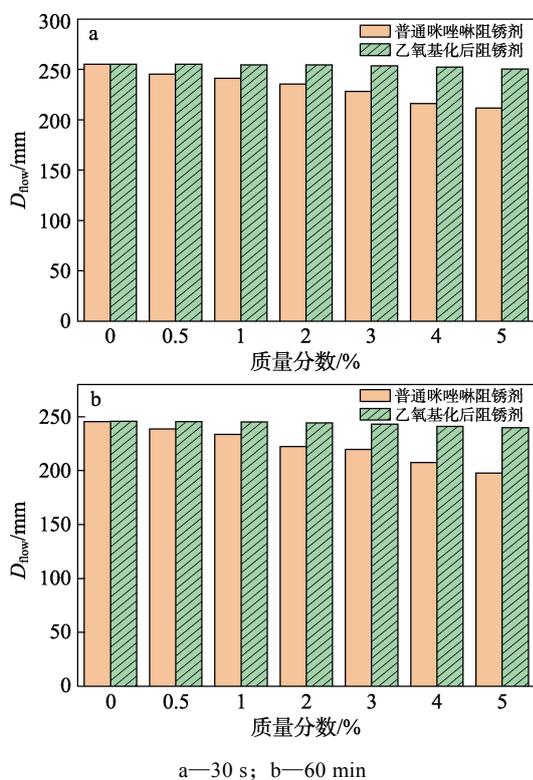


图 11 不同质量分数的普通咪唑啉阻锈剂和乙氧基化咪唑啉阻锈剂的水泥净浆流动度

Fig. 11 Fluidity of cement paste of ordinary imidazoline rust inhibitor and ethoxylated imidazoline rust inhibitor with different mass fractions

### 3 结论

(1) 通过酰胺化、环化反应生成咪唑啉中间体, 再聚合加成环氧乙烷得到乙氧基化咪唑啉阻锈剂, 通过红外、核磁表征证明合成了相应的目标产物。

(2) 通过失重法、盐水浸渍法、盐水浸烘实验、极化曲线表明该阻锈剂具有良好的阻锈性能, 是以抑制阳极反应为主的混合型阻锈剂, 当质量分数为 4% 时, 碳钢的阻锈效率达到 99.13%。阻抗测试表明随着阻锈剂质量浓度的增大, 容抗弧也在不断增

大, 阻锈剂的添加使得电荷转移电阻逐渐增大。扫描电镜观察腐蚀形貌表明该阻锈剂在混凝土中能很好地吸附到碳钢表面成膜, 使碳钢表面更加平滑, 保护碳钢免受腐蚀介质的侵蚀。

(3) 水泥净浆流动度测试, 通过对比两种咪唑啉阻锈剂可知, 乙氧基化咪唑啉对水泥净浆流动度的影响远小于普通咪唑啉对其的影响。表明乙氧基长链的加成, 大大增强了咪唑啉结构的亲水性能, 该阻锈剂在本实验研究的质量分数范围内对水泥净浆的流动度无不利影响。

### 参考文献:

- [1] LIU J L (刘俊麟), ZHANG M T (章玫婷), CHEN S T (陈淑婷), *et al.* Research progress in anti-corrosive materials of metal surface[J]. Technology Wind (科技风), 2021, (19): 181-182.
- [2] JING Y F (荆艳飞). Analysis on external corrosion mechanism of buried metal pipeline in oil field[J]. Total Corrosion Control (全面腐蚀控制), 2021, 35(8): 132-134.
- [3] KOCH G. Trends in oil and gas corrosion research and technologies[M]. Cambridgeshire: Woodhead Publishing Series in Energy, 2017.
- [4] HOU B R, LI X G, MA X M, *et al.* The cost of corrosion in China[J]. NPJ Materials Degradation, 2017, 4(1): 1-10.
- [5] KOCH G H, BRONGERS M P H, THOMPSON N G. Handbook of environmental degradation of materials[M]. Amsterdam: Elsevier Incorporated, 2005.
- [6] FENG N Q (冯乃谦), NIU Q L (牛全林), LI C Z (李崇智), *et al.* Research on concrete durability disease syndrome and its prevention [J]. China Building Materials (中国建材), 2004, 25(2): 76-77.
- [7] QIN W Z (覃维祖). Holistic theory of durability of concrete structure [J]. Architecture Technology (建筑技术), 2000, 34(1): 19-22.
- [8] TIAN H W (田惠文). Study on the anti-corrosion performance and mechanism of the environment-friendly rust inhibitor for reinforcing steel bar[D]. Beijing: University of Chinese Academy of Sciences (中国科学院大学), 2012.
- [9] REN T G (任铁钢), SUN H S (苏慧双), LIU Y (刘月), *et al.* Research progress of metal rust inhibitors[J]. Chemical Research (化学研究), 2018, 29(4): 331-342.
- [10] SOEYLEVE T A, RICHARDSON M G. Rust inhibitors for steel in concrete: State-of-the-art report[J]. Construction & Building Materials, 2008, 22(4): 609-622.
- [11] CAO Z L (曹忠露), XIAO P (肖鹏), HIBINO M (日比野诚). Application research review on nitrite-based corrosion inhibitors[J]. Concrete (混凝土), 2011, (10): 49-54.
- [12] BROWN M C, WEYERS R E, SPRINKEL M M. Effect of corrosion inhibiting admixtures on material properties of concrete[J]. ACI Materials Journal, 2001, 98(3): 240-250.
- [13] BRYAN N S, ALEXANDER D D, COUGHLIN J R, *et al.* Ingested nitrate and nitrite and stomach cancer risk: An updated review[J]. Food Chem Toxicol, 2012, 50(10): 3646-3665.
- [14] MENG Y, NING W, XU B, *et al.* Inhibition of mild steel corrosion in hydrochloric acid using two novel pyridine Schiff base derivatives: A comparative study of experimental and theoretical results[J]. RSC Advances, 2017, 7(68): 43014-43029.
- [15] WEI X J (魏晓静), SHI X (石鑫), GE P L (葛鹏莉), *et al.* Molecular simulation of imidazoline corrosion inhibition by modification[J]. Journal of Molecular Science (分子科学学报), 2021, 37(4): 352-359.
- [16] YAN J J (阳建君), KUANG H (旷焕), FAN C H (范才河), *et al.* Study on corrosion behavior of 2A96 Al alloy in NaCl solution at different

- time[J]. *Metal Materials and Metallurgy Engineering* (金属材料与冶金工程), 2020, 48(1): 48-52, 64.
- [17] WU X (吴鑫), LIU D X (刘登贤), MA P F (麻鹏飞). Experimental study and application of oil-resistant concrete[J]. *China Concrete and Cement Products* (混凝土与水泥制品), 2016, (8): 20-25.
- [18] TOYOHARU N. Effect of chemical structure on steric stabilization of polycarboxylate-based superplasticizer[J]. *Journal of Advanced Concrete Technology*, 2006, 4(2): 225-232.
- [19] LIU J (刘晶), ZHANG G H (张光华), GUO D K (郭杜凯), *et al.* Synthesis and corrosion inhibition of a triazine polyether Gemini imidazoline inhibitor[J]. *Fine Chemicals* (精细化工), 2021, 38(2): 419-425, 432.
- [20] GUO R (郭睿), ZHAO Y F (赵云飞), LI P A (李平安), *et al.* Synthesis and corrosion inhibition performance of diethylenetriamine-*N,N*-bis(4-hydroxyphenyl)acetic acid[J]. *Journal of Shaanxi University of Science & Technology* (陕西科技大学学报), 2021, 39(5): 81-89.
- [21] LIU Q L (刘琪灵), XU H J (许虎君), SHEN J (沈俊). Preparation and properties of fatty acid monoethanolamide polyoxyethylene ether [J]. *Speciality Petrochemical* (精细石油化工), 2021, 38(1): 28-32.
- [22] YANG P (杨朋), WANG X L (王雪莲), REN Z F (任志福), *et al.* Structural force analysis of the existing concrete wharf during the construction period[J]. *Jiangxi Building Materials* (江西建材), 2021, (4): 106-107, 109.
- [23] LIU S L (刘书玲), CHEN G J (陈国军), ZHANG L N (张丽娜). Discussion on corrosion of steel bars in reinforced concrete[J]. *Henan Building Materials* (河南建材), 2011, (5): 130-131.
- [24] LI C J (李成杰), ZHANG Y C (张英超), HU J (胡静), *et al.* Inhibition performance and mechanism of a melamine derivative in high temperature oilfield produced water[J]. *Acta Petrolei Sinica* (石油学报), 2021, 37(5): 1129-1137.
- [25] WANG L Z (王丽姿), LI X H (李向红). Adsorption and inhibition behavior of imidazoline on steel surface in trichloroacetic acid solution [J]. *Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection* (中国腐蚀与防护学报), 2021, 41(3): 353-361.
- [26] WANG B (王博), MENG Z C (孟祖超), LI C X (李成希), *et al.* A composite scale and rust inhibitor for oilfield produced water[J]. *Surface Technology* (表面技术), 2016, 45(11): 87-92.
- [27] GONG M (龚敏), YU Z X (余祖孝), CHEN L (陈琳). Metal corrosion theory and corrosion control[M]. Beijing: Chemical Industry Press (化学工业出版社), 2009.
- [28] DONG Z H (董泽华), ZHU T (朱涛), SHI W (石维), *et al.* Inhibition of ethyleneamine on the pitting corrosion of rebar in a synthetic carbonated concrete pore solution[J]. *Acta Physico-Chimica Sinica* (物理化学学报), 2011, 27(4): 905-912.
- [29] LIU J X, YU W B, ZHANG J, *et al.* Molecular modeling study on inhibition performance of imidazolines for mild steel in CO<sub>2</sub> corrosion [J]. *Applied Surface Science*, 2010, 256(14): 4729-4733.
- [30] BOUAYED M, RABAA H, SRHIRI A, *et al.* Experimental and theoretical study of organic corrosion inhibitors on iron in acidic medium[J]. *Corrosion Science*, 1998, 41(3): 501-517.
- [31] WANG D W (王东卫). Synthesis of new thiadiazole amide rust inhibitor and its corrosion inhibition performance for stainless steel [J]. *Speciality Petrochemicals* (精细石油化工), 2021, 38(1): 33-37.
- [32] LIN Y M (林艳梅). Preparation and research of concrete shrinkage reducing agent[J]. *New Building Materials* (新型建筑材料), 2021, 48(9): 23-26.

(上接第 843 页)

- [5] TOMBROSS N, VERALIGU A, JUNESCH J, *et al.* Large yield production of high mobility freely suspended graphene electronic devices on a polydimethylglutarimide based organic polymer[J]. *Journal of Applied Physics*, 2015, 109(9): 93702-93730.
- [6] BALANDIN A A, GHOSH S, BAO W, *et al.* Superior thermal conductivity of single-layer graphene[J]. *Nano Letters*, 2016, 8(3): 902-907.
- [7] CHAE H K, DIANA Y, KIM J, *et al.* A route to high surface area porosity and inclusion of large molecules in crystals[J]. *Nature*, 2004, 427(6974): 523-527.
- [8] CHEN D, FENG H, LI J. Graphene oxide: Preparation functionalization and electrochemical applications[J]. *Chemical Reviews*, 2012, 112(11): 6027-6053.
- [9] DREYER D R, PARK S, BIELAWSKI C W, *et al.* The chemistry of graphene oxide[J]. *Chemical Society Reviews*, 2016, 39(1): 228-240.
- [10] COMPTON O C, CRANFORD S W, PUTZ K W, *et al.* Tuning the mechanical properties of graphene oxide paper and its associated polymer nanocomposites by controlling cooperative intersheet hydrogen bonding[J]. *ACS Nano*, 2016, 6(3): 2008-2019.
- [11] SAXENA S, TYSON T A, SHUKLA S, *et al.* Investigation of structural and electronic properties of graphene oxide[J]. *Applied Physics Letters*, 2011, 99(1): 13104-13109.
- [12] GANGULY A, SHARMA S, PAKONSTANTINOU P, *et al.* Probing the thermal deoxygenation of graphene oxide using high-resolution *in situ* X-ray-based spectroscopies[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2015, 115: 17009-17019.
- [13] SELVAKUMAR D, SIVARAM H, ALSALME A, *et al.* Facile synthesis of free standing highly conducting flexible reduced graphene oxide paper[J]. *Journal of Materials Science*, 2016, 27(6): 6232-6241.
- [14] PATIL K S, ZOPE P H, PATIL U T, *et al.* Synthesis and thermophysical studies of polyanilines[J]. *Bulletin of Materials Science*, 2019, 42(24): 1-9.
- [15] DOUNIAZAD M. Dielectric properties of polyaniline composites[J]. *Spectroscopy Letters*, 2017, 50(4): 214-219.
- [16] YEH J M, CHANG C H. Novel anticorrosion coatings prepared from polyaniline/graphene composites[J]. *Carbon*, 2012, 50(14): 5044-5051.
- [17] JAFARI Y, GHOREISHI S M, SHABANI-NOOSHABANI M. Polyaniline/graphene nanocomposite coatings on copper: Electropolymerization characterization and evaluation of corrosion protection performance[J]. *Synthetic Metals*, 2016, 217: 220-230.
- [18] ZAABAA N I, FOOA K L, HASHIMAD U, *et al.* Synthesis of graphene oxide using modified hummers method: Solvent influence[J]. *Procedia Engineering*, 2017, 184: 469-477.
- [19] ZHAO J M (赵军明), LIU J (刘娟), GUO B Y (郭兵毅), *et al.* Preparation and properties of reduced graphene oxide/sulfonated polyaniline conductive ink[J]. *New Chemical Materials* (化工新型材料), 2020, 48(9): 72-75, 80.
- [20] LESIAK B, TRYKOWSKI G, TÓTH J, *et al.* Effect of microwavetreatment in a high pressure microwave reactor on graphene oxide reduction process—TEM, XRD, Raman, IR and surface electron spectroscopic studies[J]. *Materials*, 2021, 14(19): 5728-5745.
- [21] MICHA S, DAMIAN W, UKASZ P, *et al.* Polyurethane nanocomposites containing reduced graphene oxide, FTIR, Raman, and XRD studies[J]. *Journal of Spectroscopy*, 2016, 20(16): 1-6.
- [22] SONG B, TUAN C C, HUANG X, *et al.* Sulfonated polyaniline decorated graphene nanocomposites as supercapacitor electrodes[J]. *Materials Letters*, 2016, 166(3): 12-15.
- [23] DUAN J (段俊), OU B L (欧宝立), ZHOU L P (周龙平), *et al.* Preparation and anti-corrosion properties of covalent functional silicon carbide sulfonated polyaniline/epoxy resin anti-corrosion composite coating [J/OL]. *Acta Materiae Compositae Sinica* (复合材料学报), 2021, DOI: 10.13801/j.cnki.fhclxb.20210805.003.
- [24] DUAN J (段俊), OU B L (欧宝立), GUO Y (郭艳). Study on covalent functionalized POSS/PDMS anti-corrosion composite coating [J]. *Journal of Functional Materials* (功能材料), 2021, 52(3): 3115-3121.