

海洋防腐领域中有机缓蚀剂的研究进展

李永胜^{1,3,4}, 黄从树^{3,4}, 付琬璐², 姚红蕊^{1,2*}, 王 娜^{1,2*}

(1. 沈阳化工大学 辽宁省特种功能材料合成与制备重点实验室, 辽宁 沈阳 110142; 2. 辽宁顺风新材料科技有限公司, 辽宁 沈阳 110142; 3. 中国船舶重工集团公司第七二五研究所 海洋腐蚀与防护重点实验室, 福建 厦门 361101; 4. 中国船舶重工集团公司第七二五研究所 厦门材料研究院, 福建 厦门 361101)

摘要: 海洋环境(海水、海洋大气和海泥)是条件极为严苛的自然腐蚀环境。船舶和海洋工程等长期服役在海洋环境中的钢铁结构体极易被腐蚀。有机缓蚀剂具有分子结构可设计性强、缓蚀效率高、作用时间长等优点,可有效阻止或减缓金属的腐蚀。因此,在海洋防腐涂料中添加有机缓蚀剂是提升其耐蚀性能的有效方法。该文结合国内外最新研究进展,综述了有机小分子缓蚀剂和聚合物缓蚀剂的特性及其在海洋防腐涂料中的应用,包括总结归纳各种有机缓蚀剂的分子结构和性能影响因素,分析有机缓蚀剂的表征手段和作用机制,讨论不同添加工艺对有机缓蚀剂在防腐涂料中的应用研究。最后,对有机缓蚀剂未来发展方向进行了展望。

关键词: 有机缓蚀剂; 性能影响因素; 缓蚀作用机制; 海洋防腐涂料; 缓蚀性能

中图分类号: TG174.42; P755.3 文献标识码: A 文章编号: 1003-5214 (2023) 06-1161-15

Research progress on organic corrosion inhibitors for marine corrosion protection

LI Yongsheng^{1,3,4}, HUANG Congshu^{3,4}, FU Wanlu², YAO Hongrui^{1,2*}, WANG Na^{1,2*}

(1. Liaoning Provincial Key Laboratory of Synthesis and Preparation of Special Functional Materials, Shenyang University of Chemical Technology, Shenyang 110142, Liaoning, China; 2. Liaoning Shunfeng New Material Technology Co., Ltd., Shenyang 110142, Liaoning, China; 3. State Key Laboratory for Marine Corrosion and Protection, Luoyang Ship Material Research Institute(LSMRI), Xiamen 361101, Fujian, China; 4. Xiamen Advanced Materials Academy of Luoyang Ship Material Research Institute, Xiamen 361101, Fujian, China)

Abstract: Marine environment (sea water, marine atmosphere and marine mud) is a naturally corrosive environment with extremely harsh conditions. Steel structures, such as shipping and offshore engineering, for long term use in marine environment are prone to corrosion. Organic corrosion inhibitors, with the advantages of excellent designability of molecular structure, high corrosion inhibition efficiency, and long actuation duration, can effectively prevent or slow down the corrosion of metals. Therefore, adding an organic corrosion inhibitor to marine anti-corrosion coatings is an effective strategy to improve corrosion resistance. Herein, the characteristics of organic small molecule and polymer corrosion inhibitors and their latest applications in marine anti-corrosion coatings were reviewed, the influencing factors on the molecular structure and performance of various organic corrosion inhibitors were summarized, the working mechanism were analyzed, and the applications in anti-corrosion coatings by different fortification technology were discussed. In the end, the future development of organic corrosion inhibitors was prospected.

Key words: organic corrosion inhibitors; performance influencing factors; corrosion inhibition mechanism; marine anticorrosion coatings; corrosion inhibition performances

收稿日期: 2022-08-29; 定用日期: 2022-12-12; DOI: 10.13550/j.jxhg.20220807

基金项目: 2021 年国防基础加强 173 领域基金项目(2021-JCJQ-JJ-0111); 2021 年辽宁省“揭榜挂帅”科技攻关项目(2021JH1/10400091); 辽宁省“兴辽英才计划”项目(XLYC2005002); 2020 年辽宁省教育厅科学研究经费项目(LZ2020002)

作者简介: 李永胜(1999—), 男, 硕士生, E-mail: liyongsheng0216@126.com。联系人: 姚红蕊(1991—), 女, 讲师, E-mail: hongruiyao@syuct.edu.cn; 王 娜(1977—), 女, 教授, E-mail: iamwangna@syuct.edu.cn。

海洋环境是极为恶劣的自然腐蚀环境，海水具有很强的腐蚀性和高电导率。据统计，全球每年因腐蚀造成的经济损失约为 700 亿美元^[1]，其中海洋腐蚀占总经济损失的 1/3 以上。针对海洋金属基体的防护，主要通过使用耐腐蚀材料、金属表面改性、涂装防腐涂料以及电化学保护等方法进行^[2]。其中，涂装防腐涂料作为一种最直接有效和经济的防腐技术，是目前最为重要的海洋金属基体防护措施，而掺杂缓蚀剂则是提高涂层防腐性能的主要策略之一^[3]。

缓蚀剂，又称腐蚀抑制剂，是一类可防止或减缓材料腐蚀的化学物质或复合物。缓蚀剂保护的作用机制是通过涂层中所掺杂缓蚀剂的自主释放，对金属基体提供主动保护，进而提升涂层的耐蚀性能^[4]。按照缓蚀剂组成可分为无机缓蚀剂和有机缓蚀剂。

相比于无机缓蚀剂，有机缓蚀剂的分子结构可设计性较强、作用方式较为多样、反应活性较高，在腐蚀发生前可先与金属基材发生物理化学吸附，在金属表面形成覆盖膜，此类吸附膜较沉淀膜和氧化膜更加致密，起到更加优异的物理阻隔作用^[5]。除此之外，在腐蚀过程中，部分有机缓蚀剂可与金属离子发生配位反应在金属基体表面生成稳定的有机络合物，此络合物与有机涂层相容性较好，不易发生相分离，可用来修复涂层中的微观缺陷，因此，在提供屏蔽性能的同时也能表现出一定的自修复特性。本文将对不同有机缓蚀剂的特性和性能影响因素进行梳理与总结，阐述有机缓蚀剂的作用机制，归纳有机缓蚀剂在海洋防腐涂料中的应用，以期后续海洋防腐领域的研究提供一定思路（图 1）。

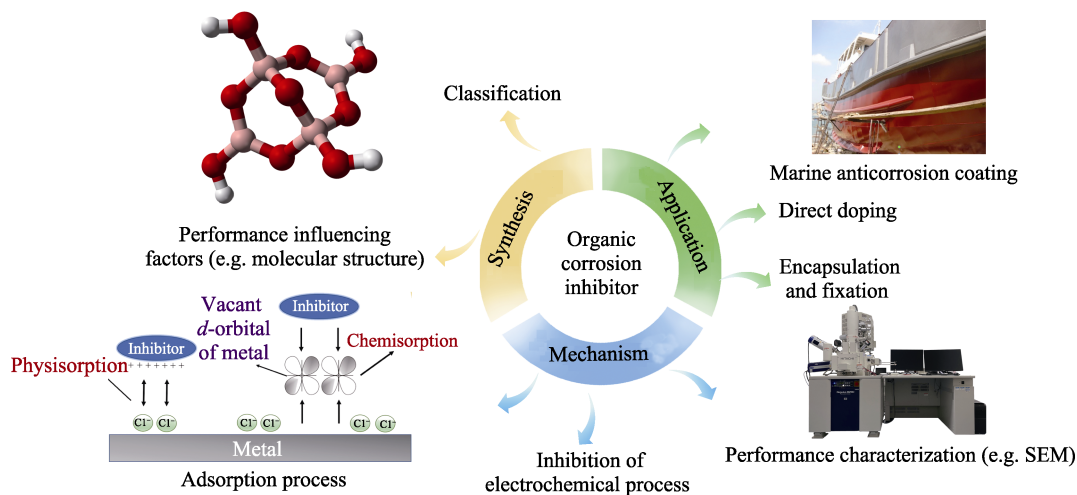


图 1 海洋防腐领域中有有机缓蚀剂的研究导图

Fig. 1 Schematic illustration of organic corrosion inhibitors in marine corrosion protection

1 有机缓蚀剂的制备

1.1 有机缓蚀剂的分类

根据相对分子质量（简称分子量）大小的不同，有机缓蚀剂可分为有机小分子缓蚀剂和聚合物缓蚀剂。

1.1.1 有机小分子缓蚀剂

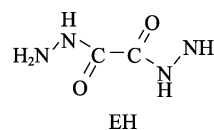
有机小分子缓蚀剂具有种类繁多、适应范围广、缓蚀效率高、原料丰富易得等优点^[6]，主要包括胺类、磷酸类和一些含氮、氧、磷、硫元素的杂环有机化合物。

1.1.1.1 有机胺类

有机胺类缓蚀剂分子中通常同时具有极性基团和非极性基团。其中，极性基团中存在氮元素，电负性较大，可通过配位作用吸附在金属基体表面；非极性基团远离金属表面做定向排列，可形成一层疏水的薄膜，有效隔离金属基体与腐蚀介质，从而

改变双电层结构，提高金属腐蚀的活化能，进而抑制腐蚀^[7]。

AHMED 等^[8]采用电化学阻抗谱（EIS）、循环伏动电位极化曲线等测试方法研究了乙二酰肼（EH，结构式如下所示）作为缓蚀剂，对质量分数为 3.5% 的 NaCl 水溶液中铁的缓蚀作用。结果表明，EH 分子结构中 π 键以及氮、氧原子的存在可促使其稳定吸附在铁的表面，形成一层均匀、致密的吸附膜，可同时抑制阴极区和阳极区的反应，显著降低了铁表面的腐蚀电流密度，属于混合型缓蚀剂。当 EH 浓度为 5×10^{-4} mol/L 时，缓蚀效率可达 80.93%。



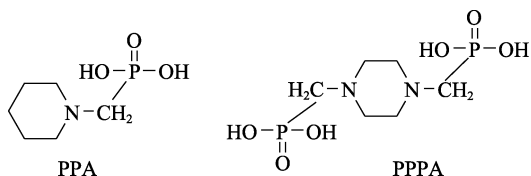
TANG 等^[9]设计合成了一种富含氮原子和共轭 π 键的缓蚀剂多曼尼希碱（MBT），并研究了 MBT

对质量分数为 3% 的 NaCl 水溶液中 N80 钢的缓蚀效果。结果表明, 当 MBT 质量浓度为 400 mg/L 时, 缓蚀效率可达 90.4%。

1.1.1.2 有机酸类

目前, 膦酸酯和膦酸盐是海洋防腐领域中较为常见的有机缓蚀剂, 它们分子中所含的单齿、双齿或三齿结构可使其轻易吸附在金属表面, 形成保护层, 减少活性金属暴露在腐蚀环境中的面积^[10]。

AMAR 等^[11]采用失重法、EIS 等测试方法研究了哌啶-1-基膦酸 (PPA, 结构式如下所示) 和(4-膦酰基-哌啶-1-基)膦酸 (PPPA, 结构式如下所示) 对质量分数为 3.5% 的 NaCl 水溶液中铁的缓蚀作用。结果表明, 两种缓蚀剂的吸附皆符合朗格缪尔吸附等温线, 当缓蚀剂浓度为 5×10^3 mol/L 时, PPA 和 PPPA 的缓蚀效率分别为 77.1% 和 93.2%。PPPA 中氮、氧、磷原子和不饱和键的增加有助于提高其与铁之间的吸附强度, 从而提高缓蚀效率。

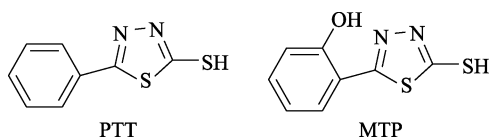


PRABAKARAN 等^[12]研究了丙基膦酸与 Zn^{2+} 对中性水环境中碳钢的协同缓蚀效果。结果表明, 质量浓度为 75 mg/L 的 PPA 和质量浓度为 100 mg/L 的 Zn^{2+} 构成的协同缓蚀体系效果最为优异, 缓蚀效率最高可达 90%。

1.1.1.3 有机杂环类

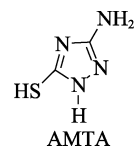
通常有机杂环类缓蚀剂可与金属离子形成配位键, 在金属表面形成络合物, 络合物越稳定, 表明有机缓蚀剂与金属基体之间的作用力越强, 吸附越稳定, 缓蚀效果越优异。

TIAN 等^[13]研究了两种噻二唑衍生物 5-苯基-1,3,4-噻二唑-2-硫醇 (PTT, 结构式如下所示) 和 2-(5-巯基-1,3,4-噻二唑-2-基)-苯酚 (MTP, 结构式如下所示) 对质量分数为 3.5% 的 NaCl 水溶液中铜的缓蚀效果。结果表明, 两种噻二唑衍生物皆属于混合型缓蚀剂, 可通过配位作用在铜表面形成稳定的络合物, 进而抑制铜的腐蚀。当缓蚀剂质量浓度为 100 mg/L 时, PTT 和 MTP 的缓蚀效率分别为 97.5% 和 97.1%。



SHERIF 等^[14]研究了 3-氨基-5-巯基-1,2,4-三唑 (AMTA, 结构式如下所示) 对海水中铝的缓蚀作

用。结果表明, AMTA 可有效抑制铝在海水中的一般腐蚀和点蚀, 当其浓度为 5×10^{-3} mol/L 时, 缓蚀效率可达 86.1%。



ECHIHI 等^[15]研究了 1*H*,4*H*,5*H*-吡唑并[3,4-*d*]噻啉 (PPO) 对质量分数为 3% 的 NaCl 水溶液中铜的缓蚀作用。结果表明, 在质量分数为 3% 的 NaCl 水溶液中浸泡 24 h 后, 铜表面出现大量损坏和腐蚀的区域, 当 PPO 存在时, 铜表面较为光滑均匀, 未见明显锈蚀, 可清晰观察到 PPO 吸附膜的生成 (图 2)。当 PPO 浓度为 1×10^{-3} mol/L 时, 对铜的缓蚀效率可达 96.5%。

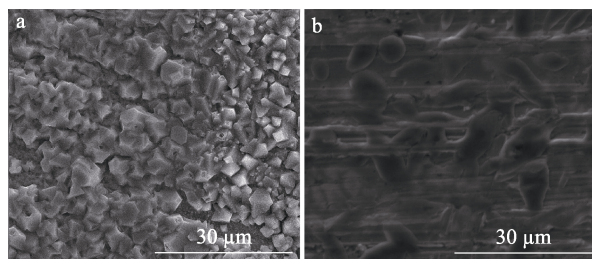


图 2 铜在质量分数为 3% 的 NaCl 水溶液中浸泡 24 h 后的 SEM 图: 不含 (a)、含有 (b) 1×10^{-3} mol/L 的 PPO^[15]

Fig. 2 SEM images of copper immersed in mass fraction of 3% NaCl solution for 24 h without (a) or with (b) 1×10^{-3} mol/L of PPO^[15]

由于有机小分子缓蚀剂可采用化学合成法在工业上制备, 因此在防腐领域中仍具有很大的应用优势。但其作为金属缓蚀剂应用也存在一些缺点, 如成本高^[16]、不可降解^[17]、对金属表面要求高^[18]、合成过程耗时长、收率低^[19]等。此外, 大多数有机小分子缓蚀剂具有毒性, 无论是在合成还是应用过程中, 都存在严重的污染问题, 已经不符合当下绿色、低碳、可持续发展的趋势^[20]。

1.1.2 聚合物缓蚀剂

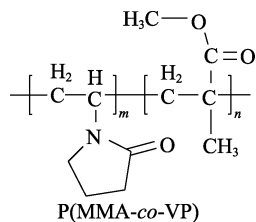
聚合物缓蚀剂分子中含有大量结合位点, 易于在金属表面吸附形成多层膜, 相对于有机小分子缓蚀剂具有高效、持久、环保等优点^[21]。聚合物缓蚀剂主要分为乙烯基聚合物、含氮聚合物、天然高分子聚合物 3 种类型。

1.1.2.1 乙烯基聚合物类

乙烯基单体具有反应活性高、易聚合、可设计性强等优点, 可与其他单体进行共聚改性以改进自身缓蚀性能。聚丙烯酸 (PAA) 是一种较早作为金

属缓蚀剂应用的乙烯基聚合物，应用范围较广。其自身分子量决定具体用途，用于缓蚀剂的最佳分子量范围为 2400~5000^[22]。

SINGH 等^[23]研究了聚甲基丙烯酸甲酯-共-*N*-乙烯基-2-吡咯烷酮 [P(MMA-*co*-VP)，结构式如下所示] 对质量分数为 3.5% 的 NaCl 水溶液中 J55、N80、P110SS 和 C110 碳钢的缓蚀作用。结果表明，P(MMA-*co*-VP) 具有优异的缓蚀性能，在所有碳钢中对 J55 钢的缓蚀效率最高 (94%)，对 C110 钢的缓蚀效率最低 (77%)。



LIU 等^[24]合成了一种新型环保型有机缓蚀剂——丙烯酸-烯丙基聚乙氧基羧酸酯共聚物 (AL15)，研究了 AL15 对海水中碳钢的缓蚀作用。结果表明，在 25 °C 下，当 AL15 质量浓度为 100 mg/L 时，缓蚀效率可达 91.1%。AL15 吸附膜的生成可有效隔离碳钢与腐蚀性介质，起到物理屏蔽的作用。当吸附膜被去除时，受保护的碳钢表面较为光滑，未见明显腐蚀 (图 3)。

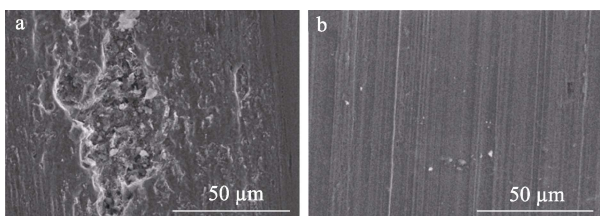


图 3 碳钢在 25 °C 海水中浸泡 12 h 后的 SEM 图：不含 (a)、含有 (b) 质量浓度为 100 mg/L 的 AL15^[24]
Fig. 3 SEM images of mild steel immersed in seawater for 12 h at 25 °C without (a) or with (b) mass concentration of 100 mg/L of AL15^[24]

1.1.2.2 含氮聚合物类

聚乙烯亚胺 (PEI) 和聚苯胺是两种典型的含氮聚合物缓蚀剂。其中，PEI 是一种易改性的水溶性聚合物，分子中亚甲基的数目影响—C—N—C—的键角，进而影响其缓蚀性能^[21]。CHEN 等^[25]合成了聚乙烯亚胺磷酸 (PEPA)，并采用失重法、电化学分析、SEM 等测试方法研究了 PEPA 对中性介质中碳钢的缓蚀效果。结果表明，PEPA 中的一些极性基团可与铁原子形成配位键并吸附在碳钢表面，有效抑制了腐蚀过程中的阳极反应速率，并大幅提高了碳钢表面的疏水性 (图 4)。当其质量浓度为 200 mg/L 时，对碳钢的缓蚀效率可达 88%。

聚苯胺分子结构中含有极性基团和大量氮原子，不仅可在金属表面氧化成膜，还可通过物理或化学作用吸附在金属表面，即使在非常低的浓度下也可呈现出优异的缓蚀性能^[26]。LYU 等^[27]通过乳液聚合法制备了水溶性良好的聚苯乙烯磺酸 (PSSA) 掺杂的聚苯胺，并研究其对质量分数为 3.5% 的 NaCl 水溶液中 20# 钢的缓蚀效果。结果表明，PSSA 掺杂的聚苯胺缓蚀性能较为优异，缓蚀效率最高可达 80.9%。

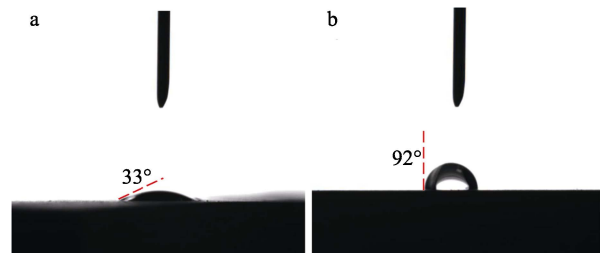
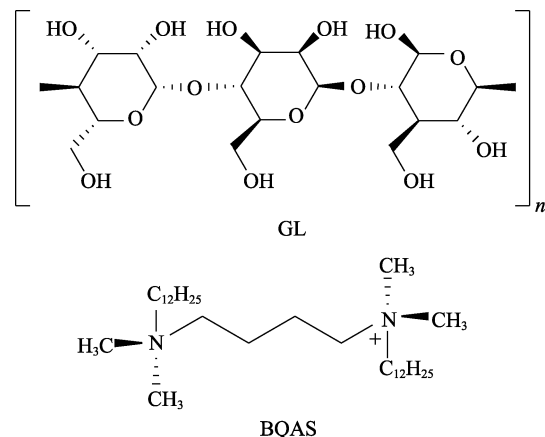


图 4 碳钢表面的接触角图像：不含 (a)、含有 (b) 质量浓度为 200 mg/L 的 PEPA^[25]
Fig. 4 Contact angles images of carbon steel surface without (a) or with (b) mass concentration of 200 mg/L of PEPA^[25]

1.1.2.3 天然高分子聚合物类

从植物的种子或树叶中提取绿色环保的、具有耐腐蚀作用的天然产物被认为是潜在的绿色缓蚀剂。通常绿色缓蚀剂中富含大量的功能性官能团以及杂原子^[28]，与金属表面原子形成共价键/离子键的能力较强，可在一定程度上阻止或延缓金属的腐蚀。

LUO 等^[29]采用 EIS、SEM 等测试方法研究了葡甘露聚糖 (GL) 和双季铵盐 (BQAS，结构式如下所示) 对模拟海水中碳钢的协同缓蚀作用。结果表明，GL 和 BQAS 组成的协同缓蚀体系可通过物理和化学作用吸附在碳钢表面，可同时抑制阳极溶解和阴极反应，属于混合型缓蚀剂。缓蚀效率随其浓度和浸泡时间的增加而增加，随反应温度的升高而降低，缓蚀效率最高可达 98%。



LI 等^[30]研究了蜡样芽孢杆菌 (*B. cereus*) 分泌

的可溶性胞外聚合物 (s-EPS) 作为缓蚀剂对人造海水中 316 L 不锈钢的缓蚀作用。如图 5 所示, s-EPS 中的多糖、蛋白质、核酸、脂质及类腐殖质物质可基于自组装机制牢固地吸附在不锈钢表面形成薄膜, 并且 s-EPS 中含有氨基、羧基、酰亚胺基等主

要官能团, 也可通过整合多价阳离子在不锈钢表面生成致密薄膜, 吸附和整合双重作用下减少了 O_2 、 H_2O 、 Cl^- 等腐蚀性介质与不锈钢表面的接触, 从而起到良好的缓蚀效果。当 s-EPS 质量浓度为 40 mg/L 时, 对不锈钢的缓蚀效率可达 91.05%。

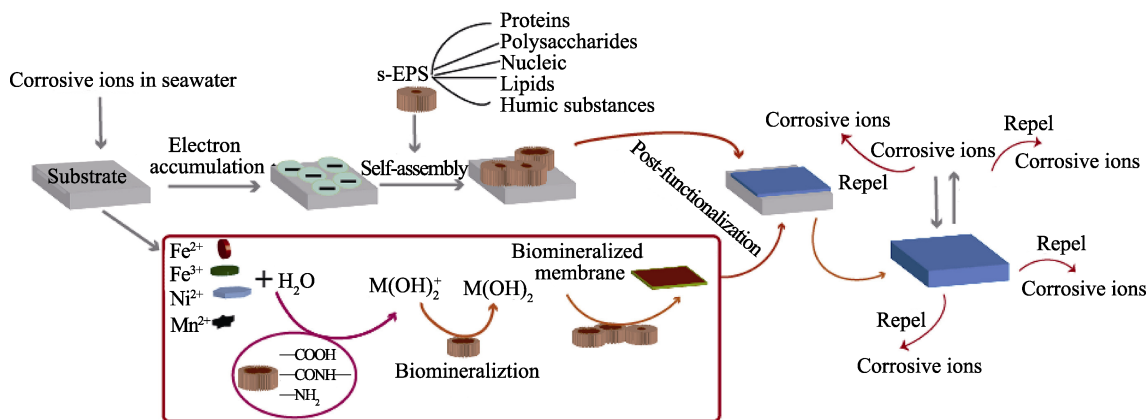


图 5 s-EPS 在海水中的缓蚀机理示意图^[30]

Fig. 5 Schematic diagram of corrosion inhibition mechanism of s-EPS in seawater^[30]

HADDADI 等^[31]研究了胡桃果壳 (JRS) 提取物作为缓蚀剂对质量分数为 3.5% 的 NaCl 水溶液中低碳钢的缓蚀作用。如图 6 所示, 暴露于无缓蚀剂 NaCl 溶液中 48 h 后的低碳钢表面腐蚀极为严重, 几乎布满了锈蚀。而受保护的低碳钢表面较为光滑整洁,

未见锈蚀产物的生成。这是因为, JRS 提取物中富含羟基、羰基和羧基等官能团, 可稳定吸附在低碳钢表面形成一层致密的保护膜, 起到物理阻隔的作用, 从而抑制低碳钢的腐蚀。当 JRS 提取物质量浓度为 1 g/L 时, 缓蚀效率可达 94%。

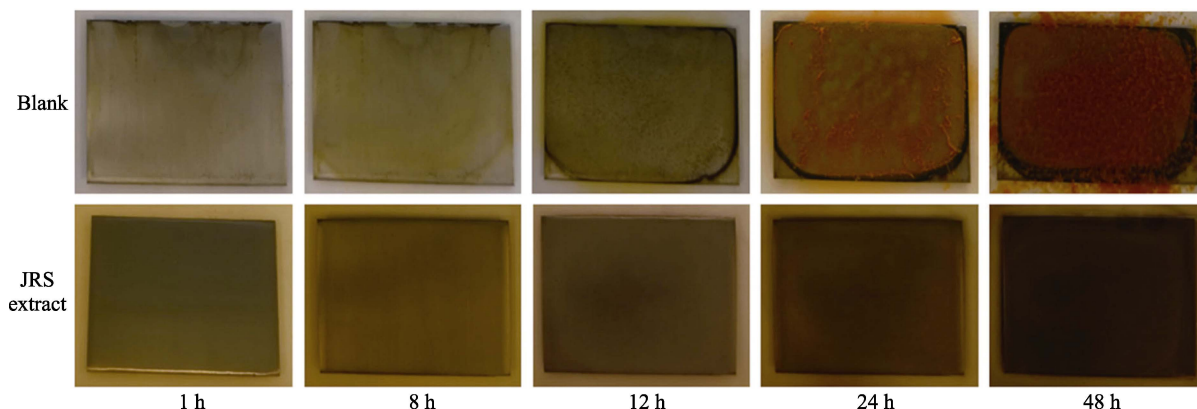


图 6 低碳钢在质量分数为 3.5% 的 NaCl 水溶液中浸泡 1、8、12、24 和 48 h 后的光学照片^[31]

Fig. 6 Optical images of carbon steel after 1, 8, 12, 24 and 48 h exposure to mass fraction of 3.5% NaCl solution^[31]

聚合物缓蚀剂具有出色的成膜能力以及大量的结合位点, 但也存在着难以控制自身分子量、溶解性差等^[32]问题, 分子量的大小很大程度上影响着聚合物缓蚀剂的溶解性及缓蚀效率^[22,33], 因此, 能否在控制好聚合物分子量的同时, 对其进行功能改性, 是制备高效聚合物缓蚀剂的关键点^[34-35]。此外, 对于聚苯胺类化学合成的聚合物缓蚀剂, 同样存在着毒性大、污染环境等问题, 无法满足现代绿色化工的要求。天然高分子聚合物不仅缓蚀性能优异, 而且相对于其他有机缓蚀剂具有低毒、可降解、可再

生等天然优势, 符合低碳、绿色化工的要求, 有利于实现“碳达峰”和“碳中和”等目标, 成为目前缓蚀剂发展的新趋势^[36]。目前, 天然高分子缓蚀剂仍存在分离提取与表征困难、难以判定其有效成分、提取物中多余组分影响吸附过程等问题^[37], 但随着科研和工业化水平的不断进步, 大规模应用天然高分子聚合物作为高效、环保、绿色的有机缓蚀剂充满了无限可能性。

1.2 有机缓蚀剂的性能影响因素

有机缓蚀剂主要通过金属/电解液界面发生

吸附作用形成保护膜来抑制腐蚀,即覆盖在金属基体表面起到屏蔽作用^[38-39]。因此,其缓蚀性能主要受表面覆盖率、润湿性以及吸附强度等因素的影响。其中,表面覆盖率主要受有机缓蚀剂浓度的影响,润湿性和吸附强度则和其自身分子结构以及协同效应有关。

1.2.1 浓度

有机缓蚀剂的浓度会对金属基体表面吸附膜的完整性产生影响^[40]。当有机缓蚀剂浓度较低时,吸附膜的致密性、均匀性较差,因此缓蚀效率较低。通常有机缓蚀剂浓度的增加会提高表面覆盖率,从而提高缓蚀效率。一旦有机缓蚀剂分子吸附并覆盖金属基体的整个表面,缓蚀效率就不会再发生显著变化,即有机缓蚀剂达到了最佳浓度。此外,有机缓蚀剂的吸附方式也会受其自身浓度的影响。低于最佳浓度时,缓蚀剂分子以水平方向吸附在金属基体表面,金属基体表面与缓蚀剂分子间的引力占主导地位;高于最佳浓度后,缓蚀剂分子则以垂直方向吸附,缓蚀剂分子间分子内斥力占主导地位^[41]。

1.2.2 分子结构

目前普遍认为,有机缓蚀剂的分子结构很大程度上决定了其缓蚀性能。缓蚀效率受烷基疏水链的长度、杂原子、供/吸电子取代基的存在、杂环的尺寸等多种因素的影响。

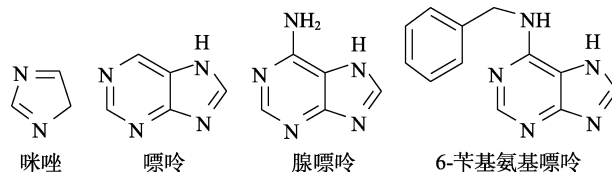
1.2.2.1 烷基疏水链

有机缓蚀剂分子上烷基链的长度对有机缓蚀剂的疏水性和成膜性具有至关重要的调控作用,同时影响着有机缓蚀剂的润湿行为。烷基链长度的增加可以提高有机缓蚀剂的疏水性,改善暴露金属表面的拒水倾向,进而提高表面的保护程度^[42]。WANG等^[43]合成了不同烷基链(碳原子数目为1~3)连接的单/二苯并三氮唑衍生物,探究了杂环数目和烷基链长度对有机缓蚀剂性能的影响。结果表明,当烷基链碳原子数目为3,缓蚀剂浓度为0.15 mmol/L时,二苯并三氮唑衍生物的缓蚀性能最为优异,对铜的缓蚀效率可达98.2%,高于单苯并三氮唑衍生物的89.2%。缓蚀效率随苯并三氮唑数目或者烷基疏水链长度的增加而增加。

1.2.2.2 杂原子

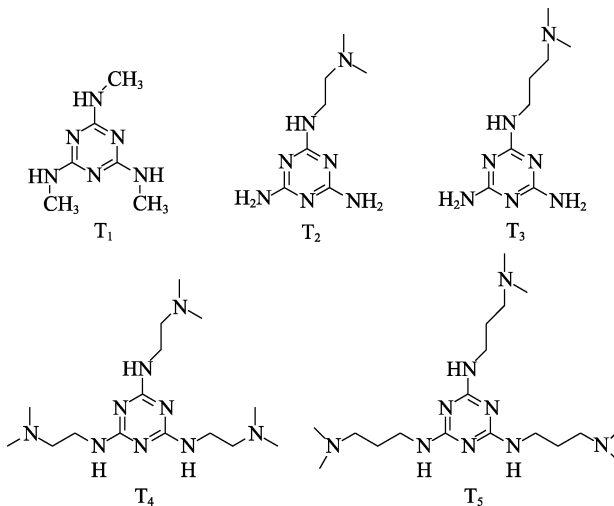
目前,杂环化合物是有机缓蚀剂领域中研究最为广泛的一类,杂原子的变化和杂环的引入都可对有机缓蚀剂的缓蚀性能产生深刻的影响。引入电负性杂原子、将电负性低的杂原子替换为电负性较高的杂原子、相对于母体分子加入额外的氮、硫原子、用杂环取代苯环等皆可有效提高有机缓蚀剂的缓蚀性能^[44]。MIHAJLOVIĆ等^[45]研究了咪唑及其衍生物嘌呤、腺嘌呤和6-苄基氨基嘌呤(结构式如下所示)

对海水中铜的缓蚀作用,探究了分子量和杂原子数目对缓蚀剂性能的影响。结果表明,当缓蚀剂浓度为 5×10^{-3} mol/L时,4种缓蚀剂的缓蚀效率分别为84.35%、91.91%、92.17%、94.43%。其中,6-苄基氨基嘌呤的缓蚀性能最优异,缓蚀效率随缓蚀剂分子量和杂原子数目的增加而增加。



1.2.2.3 取代基

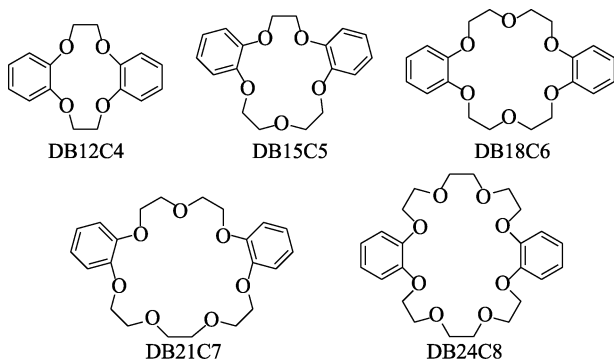
有机缓蚀剂分子骨架上取代基的存在不仅可以改变分子尺寸和溶解度,还可以增加吸附位点的电子密度,从而提高缓蚀效率^[46]。LIAO等^[47]合成了5种含有不同取代基的三聚氰胺衍生物($T_1 \sim T_5$,结构式如下所示),并通过失重法探究了甲基和叔胺基的引入对其缓蚀性能的影响。结果表明, $T_1 \sim T_5$ 5种三聚氰胺衍生物的缓蚀效率分别为61.1%、83.9%、85.3%、95.1%、95.8%。由此可见,在三聚氰胺分子结构中引入叔胺基相比于甲基具有更优异的缓蚀性能,缓蚀效率随取代基、氮原子数目和烷基链长度的增加而增加。



1.2.2.4 环尺寸

有机杂环化合物中含有大量的杂原子以及不饱和键,可稳定吸附在金属基体表面。环尺寸的增大会引起分子面积的增大、吸附中心杂原子和 π 键数量的增加以及键角的改变,从而导致缓蚀剂分子疏水性的改善、金属基体表面有机缓蚀剂分子取向的变化以及吸附行为的改变^[44],进而提高缓蚀效率。HADISAPUTRA等^[48]通过密度函数理论(DFT),采用B3LYP/6-31(G)计算方法得出了5种二苯并冠醚衍生物DB12C4、DB15C5、DB18C6、

DB21C7 和 DB24C8 (结构式如下所示) 的量子化学参数, 并探究了环尺寸对其缓蚀性能的影响。结果表明, 5 种二苯并冠醚衍生物的缓蚀效率分别为 60.89%、61.71%、63.13%、80.79%、82.02%。其中, DB24C8 缓蚀性能最为优异, 缓蚀效率随环尺寸和键角的增大而增大。



1.2.3 协同效应

在实际应用中, 单一有机缓蚀剂受到金属表面状态、温度和浸泡时间等因素的影响, 往往无法在恶劣环境中提供持续有效的缓蚀效果。通过复配构建协同缓蚀体系可有效提高缓蚀剂的缓蚀效率和稳定性。协同体系缓蚀性能的提高, 并不是多组分简单的性能加和, 而是相互促进的结果, 即“1+1≥2”效应^[49]。ZOU 等^[50]将壬基酚聚氧乙烯醚磷酸酯、羟基乙叉二磷酸、聚磷酸盐硫酸锌、葡萄糖酸钙进行复配构建协同缓蚀体系, 并采用失重法、电化学分析法、SEM 研究了协同体系对高温海水中 G105 钢的缓蚀性能。结果表明, 当复配缓蚀剂质量浓度为 150 mg/L 时, 70 °C 下缓蚀效率可达 98.1%, 90 °C 下缓蚀效率可达 95.2%。GAO 等^[51]以聚天冬氨酸衍生物聚天冬氨酸 (PASP) -2-氨基乙烷磺酸 (SEA) -天冬氨酸 (ASP) 为缓蚀主体, 将其与硫酸锌、2-羟基膦乙酸 (HPAA) 和十六烷基二甲基(2-亚硫酸盐)乙铵进行复配 (质量比为 15 : 3 : 6 : 1) 构建协同缓蚀体系, 研究了协同缓蚀体系对海水中 A3 碳钢的缓蚀效果。结果表明, 协同缓蚀体系相比于 PASP-SEA-ASP 具有更优异的缓蚀效果, 缓蚀效率最高可达 97%。

针对有机缓蚀剂的设计合成, 应从 5 个方面进行考虑: (1) 结构单体的选择: 有机缓蚀剂对目标金属缓蚀作用的针对性较强, 且缓蚀性能很大程度上受实际应用环境的影响, 不同缓蚀剂对不同金属或在不同腐蚀环境中的缓蚀效果不一。因此, 应结合金属材料的性质以及具体腐蚀环境来选择合适的、有效的结构单体; (2) 烷基链长短的控制: 一般来说, 烷基疏水链的增加可提高有机缓蚀剂的缓蚀效率。但过长的烷基链可能会导致有机缓蚀剂分子重

排或分子间相互作用的变化, 限制了有机缓蚀剂分子在金属/溶液界面的吸附^[42]; (3) 取代基的引入: 目前认为, -OH、-NH₂、-CH₃ 和 -OCH₃ 等供电子基团可提高有机缓蚀剂的缓蚀效率, 而 -NO₂、-COOC₂H₅、-CN 等吸电子基团的存在会抑制吸附活性位点的电子密度, 导致有机缓蚀剂在金属表面的吸附强度降低; (4) 空间位阻的影响: 在有机缓蚀剂的设计研究中, 不能一味地增加吸附活性位点, 而忽视了分子结构空间位阻对有机缓蚀剂性能的影响^[52], 过大的空间位阻会影响有机缓蚀剂与金属原子的配位过程, 从而影响金属表面吸附膜的生成, 进而导致表面覆盖率的降低; (5) 协同缓蚀体系的构造: 在对协同体系进行构造时, 应考虑具体应用环境以及功能需要, 选取合适的缓蚀剂主体和协同剂, 并对复配比例进行精准调控, 从而满足实际需求^[53]。

因此, 在有机缓蚀剂的合成过程中, 应结合金属材料性质和具体腐蚀环境, 运用量子化学理论和分子设计等精确、高效的理论计算方法, 深刻理解分子结构对有机缓蚀剂性能的影响, 建立更加完善、精确的理论计算模型, 深入探究有机缓蚀剂的作用机制, 并对其吸附强度和缓蚀效率作出良好的预测, 从而有针对性地设计、合成高性能有机缓蚀剂^[54]。

2 有机缓蚀剂的作用机制

有机缓蚀剂的作用机制主要依赖于金属表面的吸附过程。吸附过程可以促使腐蚀介质/金属基体界面保护层的形成。此外, 保护层的形成以及有机缓蚀剂对腐蚀介质中金属离子的螯合固定可有效抑制腐蚀过程中的电化学反应, 进一步阻止或减缓腐蚀的发生。

目前, 可通过失重法、光学显微技术、量子化学计算以及电化学分析等手段对有机缓蚀剂缓蚀性能进行评价。失重法主要通过测量金属试样在浸入腐蚀介质一定时间后的失重来计算其腐蚀速率, 从而对有机缓蚀剂的缓蚀性能作出评价^[55]; 光学显微技术主要通过 SEM 等设备观察金属试样在腐蚀实验中的表面腐蚀形貌、数量, 并计算锈蚀的形成速率, 从而评判有机缓蚀剂的缓蚀性能; 量子化学计算是有机缓蚀剂性能研究的一个主要方向, 可通过半经验算法、从头计算法 (ab initio) 或者密度函数理论 (DFT), 以获得分子最高占据轨道能量 (E_{HOMO})、分子最低未占据轨道能量 (E_{LUMO})、偶极矩 (μ)、电荷分布、电负性 (χ) 等量子化学参数, 以确定有机缓蚀剂分子结构与缓蚀效率之间的关系^[56]; 电化学技术的应用较为广泛, 通过电化学分析技术

可进行 EIS、开路电位 (OCP)、Tafel 极化曲线等测试, 以获得腐蚀电位 (E_{corr})、腐蚀电流密度 (i_{corr})、阳极 Tafel 斜率 (β_a)、阴极极化斜率 (β_c)、极化电阻等电化学参数, 从而换算出腐蚀速率^[57]。

2.1 吸附和物理阻隔机制

根据吸附过程作用方式的不同可分为物理吸附与化学吸附。如图 7 所示, 物理吸附通常发生在带相反电荷的分子或缓蚀剂分子和金属基体表面之间, 以静电引力为主。化学吸附则是有机缓蚀剂分子与金属表面原子之间形成配位键的过程^[58]。有机缓蚀剂分子与金属原子的空 d 轨道之间形成配位键的过程主要包括^[59]:

(1) 金属基体表面电荷与带相反电荷缓蚀剂原子间的静电吸引; (2) 金属原子的空 d 轨道与杂原子的孤对电子间的相互作用; (3) 金属原子的空 d 轨道与有机缓蚀剂分子所含共轭键中的 π 电子间的相互作用; (4) 以上 3 种过程的相互结合。

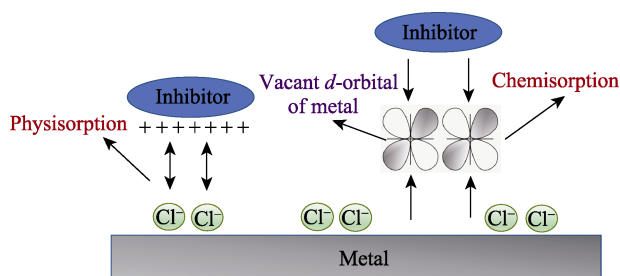


图 7 吸附过程作用方式示意图^[59]

Fig. 7 Schematic diagram of adsorption process^[59]

金属表面保护层可通过物理阻隔的作用, 有效阻止腐蚀介质向基体表面的扩散, 改善金属界面腐蚀环境, 影响阳极和阴极反应, 进而抑制电化学腐蚀过程^[60]。LIU 等^[61]研究了 2-[(脱氢枞胺)甲基]-6-甲氧基苯酚 (DMP) 对海水中低碳钢的缓蚀作用并结合分子力学和分子动力学的分子建模技术模拟了 DMP 在 Fe(110) 表面的吸附, 结果发现, DMP 的吸附遵循朗格缪尔吸附等温线, 表明缓蚀过程是吸附机理。

2.2 电化学作用机制

通常金属的腐蚀是金属表面发生原电池反应的结果。因此, 金属防腐本质上依赖于有效消除金属与涂层之间的电化学反应^[62]。电化学腐蚀的抑制过程可通过防止阳极金属溶解、抑制阴极反应或二者协同进行来完成^[63]。腐蚀初期, 氧气和水会通过涂层中的微裂纹和孔洞到达涂层/金属界面, 形成原电池。根据有机缓蚀剂类型的不同, 可通过氧化/还原反应来释放有机缓蚀剂的活性点, 促进其与 OH^- 之间的反应, 在阴极部位形成不溶性的有机缓蚀剂氢氧化物, 从而达到抑制阴极反应的目的^[50]。

当涂层/金属基体界面发生腐蚀时, 会产生大量金属离子, 部分有机缓蚀剂可与金属离子快速发生络合反应, 在金属基体表面生成不溶性有机络合物。此类有机络合物自身稳定、与涂层相容性较好, 不仅可以抑制阳极反应, 也可以用来修复碳钢表面以及涂层中的微观缺陷, 从而延缓腐蚀性离子的渗透。

YANG 等^[64]以聚天冬酰胺衍生物为主体, 侧链引入儿茶酚结构, 合成了一种含有 3,4-二羟基苯丙氨酸 (DOPA) 官能团的新型胶黏聚合物 (PHEA-DOPA), 将其作为有机缓蚀剂添加至水性环氧树脂中制备防腐涂层, 并对涂层防腐机理进行了探究。PHEA-DOPA 涂层保护机理主要归因于 DOPA 基团与 Fe^{3+} 之间的络合反应。当 O_2 和 H_2O 穿过涂层, 到达涂层/碳钢界面时, DOPA 会被 O_2 逐渐氧化成多巴醌 (Dq), Dq 可与 Fe^{3+} 反应形成 $[\text{Fe}(\text{Dq})_3]^{3+}$ 络合物, 进而在碳钢表面形成钝化层, 也可用来修复碳钢表面以及涂层内部缺陷, 抑制电化学反应的同时也可提高物理阻隔性能, 从而提升涂层的耐腐蚀性能 (图 8)。

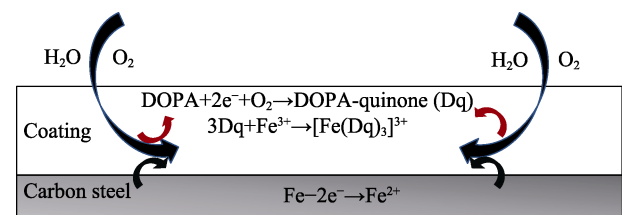


图 8 PHEA-DOPA 在涂层中的保护机制示意图^[64]

Fig. 8 Schematic illustration of protective mechanism of PHEA-DOPA in the coating^[64]

3 有机缓蚀剂在海洋防腐涂料中的应用

海洋防腐涂料大多以环氧树脂为成膜物质, 添加锈蚀转化剂、屏蔽填料、体质颜料、助剂和溶剂等制备而成。环氧树脂对金属表面具有良好的附着力并且拥有优异的耐腐蚀性和抗渗透性, 是目前船舶及海洋工程钢质基材中应用最广泛的防腐涂料^[65]。大量研究表明, 引入有机缓蚀剂可有效抑制腐蚀性介质与金属基体的反应, 进而提高环氧涂层的防腐性能。本节将从有机缓蚀剂在涂料中的加工工艺 (直接掺杂法、封装固定法) 角度综述有机缓蚀剂在海洋防腐涂料中的应用 (图 9)。

3.1 直接掺杂法

在防腐涂层中直接掺杂有机缓蚀剂, 可对涂层的耐腐蚀性能有不同程度的提高。DING 等^[66]通过环氧氯丙烷对可再生木质素进行环氧化改性 (反应路线如下所示), 并将改性木质素 (ELG) 添加至环氧树脂中制备防腐涂层。EIS 结果表明, 质量分数为 2% 的 ELG 的掺杂显著提高了环氧涂层的耐腐蚀

性, 在质量分数为 3.5% 的 NaCl 水溶液中浸泡 480 h 后, 涂层的低频阻抗模量从起始的 $1.1 \times 10^{10} \Omega \cdot \text{cm}^2$

增加到 $6.5 \times 10^{10} \Omega \cdot \text{cm}^2$, 比纯环氧涂层 ($4.5 \times 10^7 \Omega \cdot \text{cm}^2$) 高约 3 个数量级, 并展现出一定的自修复性能。

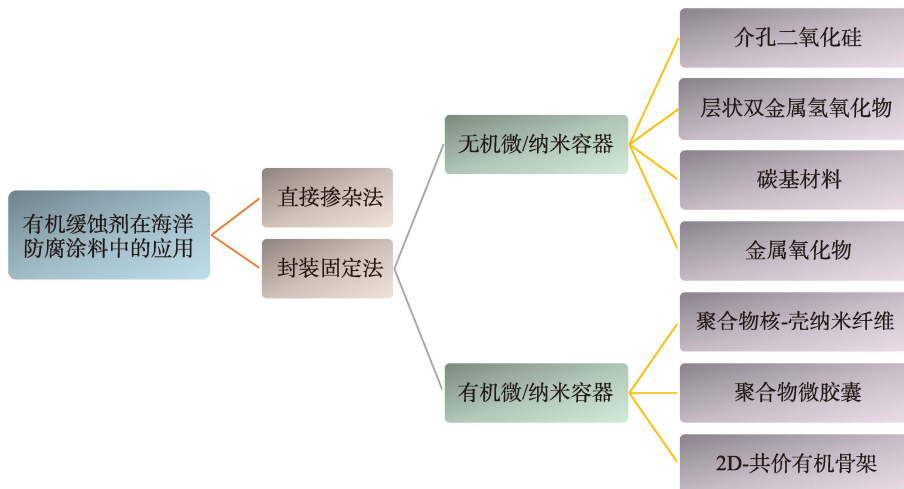
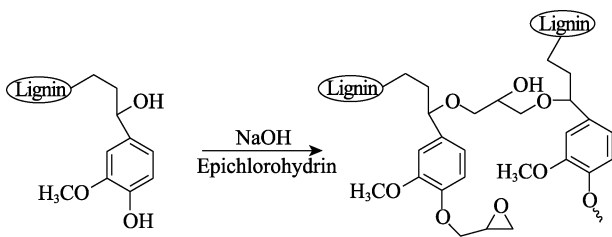


图 9 有机缓蚀剂在海洋防腐涂料中的应用分类

Fig. 9 Application classification of organic corrosion inhibitors in marine anti-corrosive coatings



HOU 等^[67]研究了含少量聚(3,4-乙二氧噻吩)/聚(苯乙烯磺酸) (PEDOT/PSS) 的常规环氧涂层对海水中船体钢的防腐性能。电化学测试结果表明, 在海水中浸泡 120 h 后, 掺杂 PEDOT/PSS 的环氧涂层 OCP 值约为 -450 mV, 明显高于纯环氧涂层的 -604 mV。此外, 掺杂 PEDOT/PSS 的环氧涂层相对于纯环氧涂层 ($1.56 \times 10^7 \Omega \cdot \text{cm}^2$) 具有更高的极化电阻 ($7.64 \times 10^7 \Omega \cdot \text{cm}^2$)。

LIU 等^[68]通过化学氧化法合成了聚苯胺基纳米板 (PANPs), 并将其作为有机缓蚀剂添加至环氧涂层中。结果表明, 相对于纯环氧涂层, 含有质量分数为 1% 的 PANPs 的环氧涂层具有更好的耐腐蚀性, 在质量分数为 3.5% 的 NaCl 水溶液中浸泡 40 d 后, 涂层的低频阻抗模量仍可高达 $1.94 \times 10^9 \Omega \cdot \text{cm}^2$, 同时具有较强的耐水性 (吸水率为 2.23%) 和 O_2 屏蔽效果 [渗透系数为 $7.92 \times 10^{-15} \text{cm}^3 / (\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$]。

YANG 等^[64]以聚天冬酰胺衍生物为主体, 侧链引入儿茶酚结构, 合成了一种贻贝激发的含有 3,4-二羟基苯丙氨酸 (DOPA) 官能团的新型胶黏聚合物 (PHEA-DOPA), 并将其作为有机缓蚀剂添加至水性环氧树脂中制备水性防腐涂层 (PHEA-DOPA/EP)。结果表明, PHEA-DOPA 的掺杂可大幅提高碳钢与

涂层之间的结合强度, 在质量分数为 3.5% 的 NaCl 水溶液中浸泡 19 d 后, PHEA-DOPA/EP 涂层的低频阻抗模量仍高达 $1 \times 10^7 \Omega \cdot \text{cm}^2$, 高于纯 EP 涂层的 $1 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 以及 PHEA/EP 涂层的 $1 \times 10^5 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 。通过 SEM 测试可以清晰地看出, 相比于纯 EP 涂层, PHEA-DOPA/EP 涂层锈蚀明显减少 (图 10), 这与电化学结果相一致。

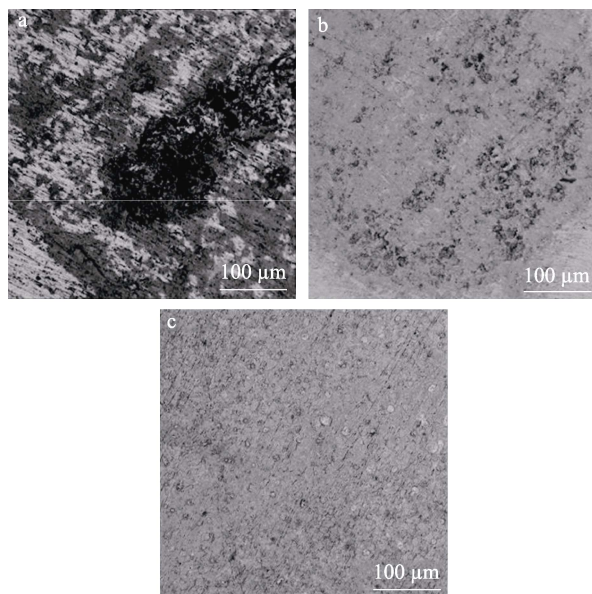


图 10 EIS 测试后涂层下碳钢表面腐蚀形貌的 SEM 图: EP 涂层 (a)、PHEA/EP 涂层 (b) 和 PHEA-DOPA/EP 涂层 (c)^[64]

Fig. 10 SEM images of corrosion morphology of carbon steel beneath coatings after EIS measurements: EP coating (a), PHEA/EP coating (b), and PHEA-DOPA/EP coating (c)^[64]

MIRZAKHANZADEH 等^[69]以聚磷酸锌铝 (ZAPP) 和 2-巯基苯并咪唑 (MBI) 作为协同缓蚀体系制备溶剂型环氧聚酰胺涂层。EIS 结果表明, 在质量分数为 3.5% 的 NaCl 水溶液中浸泡 70 d 后, 纯环氧涂层的低频阻抗模量降至 $1 \times 10^6 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 以下, 而掺杂协同缓蚀体系的涂层低频阻抗模量仍高于 $1 \times 10^{10} \Omega \cdot \text{cm}^2$, 比纯环氧涂层高 4 个数量级, 显著提高了环氧涂层的耐蚀性能。

然而, 直接将有机缓蚀剂掺杂至涂层中, 往往会出现有机缓蚀剂过早泄漏及涂层与有机缓蚀剂之间发生不良相互作用的问题^[70], 产生涂层易起泡、耐腐蚀性降低、力学性能变差等不利影响, 导致涂层的长期防护能力变差^[4]。

3.2 封装固定法

相比于直接掺杂法, 用微/纳米容器在掺杂有机缓蚀剂前对其进行封装固定很大程度上避免了有机缓蚀剂对涂层造成的性能损伤^[71], 可通过触发特定的引发条件 (温度、pH、涂层结构损伤等) 实现有机缓蚀剂在涂层中的可控释放, 改善了涂层的稳定性和均匀性, 最终提高了涂层的长期耐腐蚀能力^[72]。

目前, 针对有机缓蚀剂进行封装固定的微/纳米容器种类繁多、分类标准不一。按化学成分微/纳米容器可划分为无机微/纳米容器和有机微/纳米容器。

3.2.1 无机微/纳米容器

无机微/纳米容器主要是指含有多孔结构的无机微粒, 如介孔二氧化硅、层状双金属氢氧化物、碳基材料、金属氧化物等。

3.2.1.1 介孔二氧化硅

介孔二氧化硅纳米粒子具有较高的比表面积和较大的孔体积, 对缓蚀剂分子负载量大, 同时具有优异的生物相容性、热稳定性以及机械稳定性, 其表面含有大量羟基, 便于进行表面化学改性, 是目前研究最多、应用最广泛的一种纳米容器^[73]。

张展等^[74]将有机缓蚀剂葡萄糖酸锌通过浸渍法对介孔分子筛 MCM-41 进行改性得到缓蚀颗粒, 并与环氧树脂混合制备具有自修复功能的复合环氧涂层。结果表明, 基于分子筛中葡萄糖酸锌的自主释放, Zn^{2+} 可在阴极生成难溶性氢氧化锌, 从而抑制电化学反应的进行, 同时, 金属基体表面的吸附膜可阻碍腐蚀介质的侵蚀, 双重作用下提高了涂层对金属的保护性能。

3.2.1.2 层状双金属氢氧化物

水滑石由于其自身的层状结构和主体层板带有正电荷的特殊性质, 可用于诱捕阴离子缓蚀剂, 避免交联反应中缓蚀剂与涂层之间的不良相互作用。用水滑石作为缓蚀剂微/纳米容器时, 缓蚀剂的自主

释放可通过与海水介质中所含的 Cl^- 交换而触发^[75]。

NGUYEN 等^[76]通过共沉淀法制备了 2-苯并咪唑基硫代琥珀酸 (BTSA) 和苯甲酸 (BZ) 两种缓蚀剂嵌层的水滑石, 并将其加入到无溶剂环氧涂料中制备防腐涂层 (HT-BTSA/EP 和 HT-BZ/EP)。由盐雾实验可知, BZ 改性水滑石 (HT-BZ) 的掺杂明显降低了涂层划痕处的锈蚀蔓延速率 (图 11), 提高了环氧涂层的耐蚀性能。EIS 结果表明, 在 0.5 mol/L 的 NaCl 溶液中浸泡 56 d 后, 涂层的低频阻抗模量仍高于 $1 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}^2$, 高出纯环氧涂层至少 1.5 个数量级。同时, HT-BZ/EP 涂层的附着力强度 (3.4 MPa) 也较纯 EP 涂层 (2.4 MPa) 有大幅度提升。

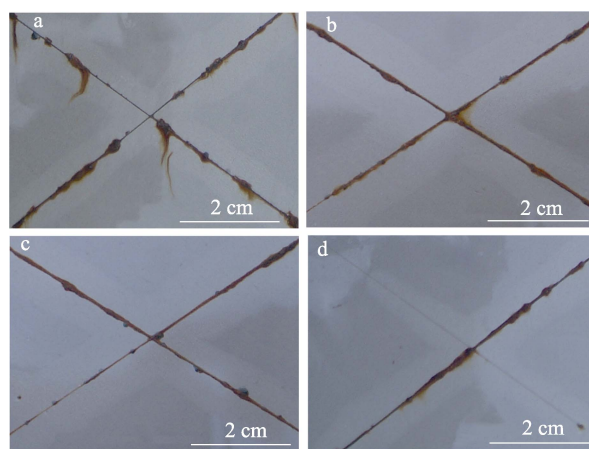


图 11 EP 涂层 (a)、HT/EP 涂层 (b)、HT-BTSA/EP 涂层 (c) 和 HT-BZ/EP 涂层 (d) 进行 96 h 盐雾实验后的照片^[76]

Fig. 11 Photographs after 96 h exposure to salt spray test of EP coating (a), HT/EP coating (b), HT-BTSA/EP coating (c) and HT-BZ/EP coating (d)^[76]

3.2.1.3 碳基材料

碳基纳米结构具有良好的力学性能、优异的化学特性以及可调控的表面环境, 可以很好地应用于涂层中。碳纳米球、碳纳米管、氧化石墨烯纳米片和纳米金刚石是一些常见的碳基纳米材料^[77]。

RAHMANI 等^[78]采用十二胺 (DDA) 作为有机缓蚀剂对热氧化纳米金刚石 (OND) 进行非共价改性, 并将十二胺改性后的热氧化纳米金刚石 (DND) 添加至环氧树脂中制备 EP-DND 防腐涂层。EIS 结果表明, EP-DND 涂层在质量分数为 3.5% 的 NaCl 水溶液中浸泡 30 d 后的低频阻抗模量仍高于 $1 \times 10^7 \Omega \cdot \text{cm}^2$, 高出 EP-OND 涂层 1 个数量级以上, 比纯环氧涂层高 2 个数量级以上。同时, 表面改性还可增强纳米金刚石 (ND) 的疏水性能, 使其与非极性溶剂和聚合物基体具有良好的相容性。

3.2.1.4 金属氧化物

金属氧化物纳米材料具有尺寸小、比表面积大、

活性高、吸附能力强和稳定性好等优点。将其作为缓蚀剂载体应用于涂层中, 不仅可保留金属氧化物自身特点, 还可很好地发挥缓蚀剂的缓蚀性能, 提高涂层的稳定性及耐蚀性^[79]。

NAWAZ 等^[80]将天然阿拉伯树胶 (GA) 负载至氧化铈纳米颗粒 (CONPs) 上作为环保型有机缓蚀剂添加至环氧树脂中制备了 GA-CONPs 防腐涂层。结果表明, GA 具有明显的阳极缓蚀作用, 在质量分数为 3.5% 的 NaCl 水溶液中室温浸泡 15 d 后, GA-CONPs 环氧涂层的最大缓蚀效率高达 99.7%。其缓蚀机理如图 12 所示, CeO₂ 的掺杂可促进环氧树脂的固化交联反应, 进而提高阻隔性能, GA 的掺杂有助于减少环氧树脂中的微孔洞, 负载 GA 后的 CONPs 可通过化学吸附机制吸附在碳钢表面, 形成稳定的覆盖膜, 抑制阳极反应, 进而提升环氧涂层的耐腐蚀性。

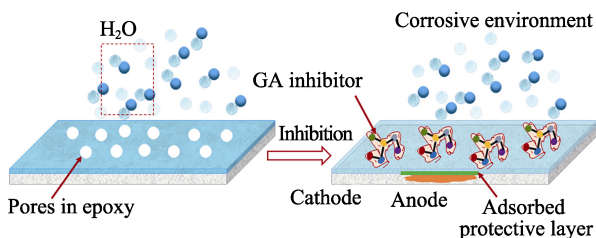
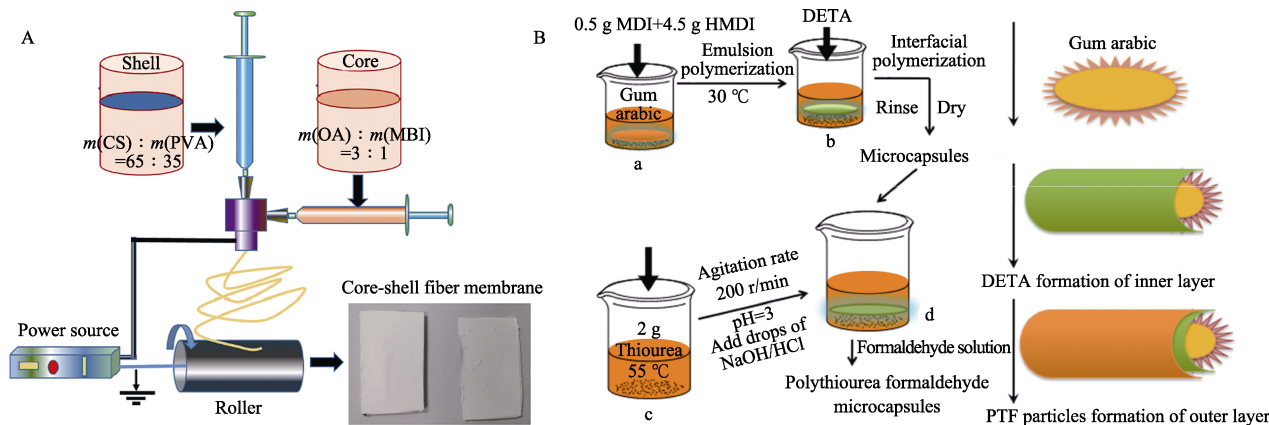


图 12 GA 在改性涂层中的缓蚀机理示意图^[80]

Fig. 12 Schematic diagram of corrosion inhibition mechanism of GA in the modified coatings^[80]



MDI 为二苯基甲烷二异氰酸酯; DETA 为二乙烯三胺

图 13 CS/PVA@OA+MBI 核-壳纳米纤维合成示意图 (A)^[83]; PTF 微胶囊的合成示意图 (B)^[85]

Fig. 13 Schematic diagrams of synthesis of CS/PVA@OA+MBI core-shell nanofibers (A)^[83]; Schematic diagram of synthesis of PTF microcapsules (B)^[85]

3.2.2.2 聚合物微胶囊

微胶囊具有优异的缓蚀性能, 芯材可通过囊壁逐步渗透挥发, 从而延长作用时间, 同时其具有出色的保护隔离性能。近年来, 微胶囊技术已被广泛地应用于智能防腐材料的开发中^[84]。

KANWAL 等^[85]采用互补聚合技术 (即界面聚

3.2.2 有机微/纳米容器

有机微/纳米容器主要是指利用特定技术制备的聚合物纳米纤维和通过化学方法合成的聚合物核-壳纳米纤维、聚合物微胶囊以及 2D-共价有机骨架等。

3.2.2.1 聚合物核-壳纳米纤维

纳米纤维具有高机械强度、高弹性和比表面积大等优点, 可以改善涂层的机械性能。核-壳纳米纤维负载缓蚀剂不仅可以进一步提高涂层的耐腐蚀性能, 还可为缓蚀剂提供一定的存储空间, 提高涂层的长期防护能力^[81]。

ZHAO 等^[82]采用静电纺丝技术制备了以苯并三唑 (BTA) 为缓蚀剂填充的聚丙烯腈核-壳纳米纤维 (PAN-NFs), 并将其沉积在碳钢表面, 覆盖环氧树脂以形成 PAN-NFs/BTA/EP 复合涂层。结果表明, PAN-NFs/BTA/EP 复合涂层具有良好的分散性和均匀性, 在质量分数为 3.5% 的 NaCl 水溶液中浸泡 15 d 后, 涂层对碳钢的缓蚀效率仍高达 91.0%。

JI 等^[83]以油酸 (OA) 和 2-巯基苯并咪唑 (MBI) 为芯材, 壳聚糖/聚乙烯醇 (CS/PVA) 为壳材, 制备了 CS/PVA@OA+MBI 核-壳纳米纤维, 并将其掺杂至环氧树脂中制备 CS/PVA@OA+MBI/EP 复合涂层 (图 13A)。EIS 结果表明, 在质量分数为 3.5% 的 NaCl 水溶液中浸泡 10 d 后, 复合涂层对 Q235 钢的最大缓蚀效率可达 96.66%。

合和原位聚合) 合成了内含六亚甲基二异氰酸酯 (HMDI) 的聚硫脲甲醛 (PTF) 微胶囊 (图 13B), 并将其掺杂至环氧树脂中制备了 PTF/HMDI/EP 防腐涂层, 涂覆于 304 型不锈钢基体上。动态电位极化测试结果表明, PTF/HMDI/EP 涂层的 E_{corr} 值 (-63.2 mV) 与裸钢 (-125 mV) 相比出现正偏移,

表明涂层具有良好的耐腐蚀性。电化学测试结果表明, PTF/HMDI/EP 涂层的腐蚀速率为 0.03 mm/a, 低于裸钢的 0.05 mm/a。

3.2.2.3 2D-共价有机骨架

2D-共价有机骨架(2D-COFs)是一种典型的二维纳米材料, 由于其具有优异的化学稳定性^[86]、较大的比表面积和纳米孔结构^[87], 与石墨烯、硅烯等其他 2D 纳米材料相比, 2D-COFs 层间相互作用较弱, 在有机涂层中具有更好的相容性和分散性。

LIU 等^[88]利用 1,3,5-三甲酰基间苯二酚(TP)、1,4-苯二胺(Pa-1)制备了以苯并三唑(BTA)为缓蚀剂填充的多层堆叠二维共价有机骨架 TpPa-1, 并将其掺杂至环氧树脂中制备 BTA/TpPa-1/EP 自修复涂层。EIS 结果表明, 在质量分数为 3.5% 的 NaCl 水溶液中浸泡 60 d 后, TpPa-1/EP 涂层的低频阻抗模量为 $9.04 \times 10^7 \Omega \cdot \text{cm}^2$, 而 BTA/TpPa-1/EP 涂层的低频阻抗模量为 $6.45 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}^2$, 仍表现出良好的耐蚀性。此外, 在局部电化学阻抗谱(LEIS)测试中, TpPa-1/EP 涂层缺陷处的阻抗随着浸泡时间的延长持续降低, 而 BTA/TpPa-1/EP 涂层则呈上升趋势, 展现出良好的自修复性能。其自修复机理如图 14 所示。涂层未被破坏时, BTA/TpPa-1 可很好地分散在环氧树脂基体中, 形成“迷宫效应”, 通过物理阻隔机制提高涂层耐腐蚀性能。当腐蚀介质渗入涂层并接触碳钢基体时, Fe 会在阳极区失去电子, 并被腐蚀。电极周边的氧气会被电子还原成 OH^- , 导致局部碱度的增加。BTA/TpPa-1 可基于 pH 响应机制自主释放 BTA, 在碳钢基体表面形成吸附保护膜, 从而发挥其缓蚀作用。

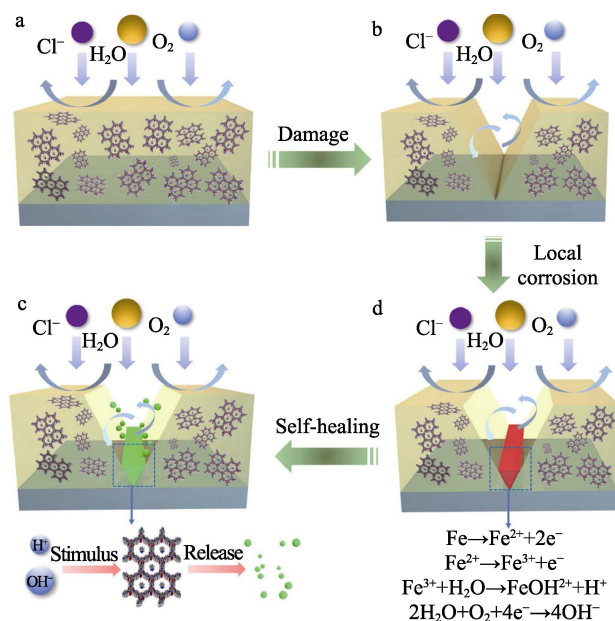


图 14 涂层的防腐和自修复机理示意图^[88]

Fig. 14 Anti-corrosion and self-repair mechanism of coatings^[88]

针对有机缓蚀剂在海洋防腐涂料中的应用, 目前认为, 并不是所有的有机缓蚀剂都适用于涂料中, 部分有机缓蚀剂的掺杂可能会影响涂层的整体性和稳定性, 从而造成涂层的性能损伤。因此, 在设计合成或者选择有机缓蚀剂时, 在确保其自身缓蚀剂性能的同时, 还需要考虑其溶解性、与颜填料间的亲和性、与树脂以及固化剂之间的相容性、耐酸碱性等。有机缓蚀剂应与涂料结合成涂料的一部分或者与涂料协同作用, 进而提升涂层的耐腐蚀性能^[89]。针对有机缓蚀剂与涂层之间易发生不良相互作用的问题, 可尝试在有机缓蚀剂分子结构上设计引入环氧基、伯胺基等可共价参与环氧树脂固化反应的官能团, 通过“相似相溶”原理提升环氧树脂与有机缓蚀剂间的相容性, 从而减少直接掺杂有机缓蚀剂对涂层造成的不利影响。使用微/纳米容器对有机缓蚀剂进行封装固定也是减少有机缓蚀剂与涂层间不良相互作用的一种有效策略。但目前微/纳米容器在腐蚀环境中刺激响应释放特性和释放机制尚不明确, 大多是以 pH 刺激响应机制为激发手段, 相对来说较为单一。因此, 在微观层面上对其刺激响应释放机制以及微/纳米容器对涂层/金属基体界面化学-力学的行为影响机制的研究将成为该领域发展的重中之重。此外, 由于海洋环境较为复杂, 除了海洋腐蚀外, 还有生物污损等现象。掺杂单一缓蚀剂的涂层受到温度、浸泡时间、微生物腐蚀等因素的影响, 可能无法在恶劣环境中提供持续有效的防腐效果, 可将防污剂、阻垢剂等与有机缓蚀剂进行复配或一同封装固定, 构建多功能缓蚀体系, 进而提升海洋防腐涂料的综合性能^[90]。

4 结束语与展望

随着海洋经济的不断发展, 海洋防腐涂料的研究及开发应用已经引起了全世界的广泛关注。研究表明, 掺杂缓蚀剂可有效提高涂层的防腐性能。此前较为成熟的无机缓蚀剂作用单一、用量较大、持续防护效果短、对涂层选择性强, 在某些苛刻海洋腐蚀环境下无法提供有效的缓蚀效果。而有机缓蚀剂具有较高的缓蚀效率和反应活性, 相比无机缓蚀剂可提供稳定、持久的缓蚀效果。但部分有机缓蚀剂在合成和应用过程中会造成严重的环境污染, 有悖于人们“低碳”、“可持续”的发展理论。因此, 生物相容性好、绿色、高效的有机缓蚀剂应成为未来缓蚀剂发展的主要方向。

然而, 将有机缓蚀剂应用至涂料中的研究起步较晚, 国内在该领域的发展更为缓慢。有机缓蚀剂在涂层中的缓蚀保护机制、失效机制还未明晰。目前认为, 利用微/纳米容器可有效减少直接掺杂有机

缓蚀剂对涂层造成的性能损伤及其自身的泄漏失效。针对有机缓蚀剂的自身局限性,未来的研究方向应集中在以下方面:(1)尝试运用液相色谱-质谱法、气相色谱-质谱法等现代测试分析手段对有机缓蚀剂分子中有效缓蚀活性成分进行判定,进而完善有机缓蚀剂分子结构与缓蚀机制间的构效关系;(2)分析含有机缓蚀剂的防腐涂层的宏观性能、微观形貌结构、界表面作用力三者之间的内在联系,阐明有机缓蚀剂对金属基体表面以及涂层中金属离子的螯合配位作用过程,采用腐蚀产物分析法、电化学法、谱学方法等手段从宏观、微观、分子3个层面探究有机缓蚀剂在涂层中的缓蚀作用机制;(3)通过单一变量法探究有机缓蚀剂类型、浓度等因素与涂层之间的对应关系,并通过加大实验样本量对有机缓蚀剂与涂料之间的适用性作出系列研究分析;(4)进一步验证不同微/纳米容器和不同负载方法对金属基体种类、涂层和有机缓蚀剂之间的普适性。并通过工业样品实验和更加全面的性能测试对封装固定法的应用前景作出评估;(5)加大无毒无害、可生物降解、环境友好型有机缓蚀剂的开发力度。并尝试将有机缓蚀剂与其他化合物进行复配构建协同体系,增强涂料自身功能性,以适应复杂的海洋腐蚀环境。

参考文献:

- [1] HOU B R (侯保荣), ZHANG D (张盾), WANG P (王鹏). Marine corrosion and protection: Current status and prospect[J]. Bulletin of Chinese Academy of Science (中国科学院院刊), 2016, 31(12): 1326-1331.
- [2] ZHANG C Z (张超智), JIANG W (蒋威), XU H F (徐洪飞), *et al.* Research progress of marine anti-corrosive coatings[J]. Corrosion Science and Protection Technology (腐蚀科学与防护技术), 2016, 28(3): 269-275.
- [3] WU K K (吴坤坤), LI Q D (李谦定), MENG Z C (孟祖超), *et al.* Research progress of heterocyclic compounds as acid picking inhibitors[J]. Corrosion Science and Protection Technology (腐蚀科学与防护技术), 2016, 28(6): 577-583.
- [4] WANG J X (王吉星), MA J Y (马景洋), JIANG Z Q (江志强), *et al.* Research status of self-repairing anticorrosive coatings[J]. Fine Chemicals (精细化工), 2022, 39(4): 649-656,774.
- [5] RAJA P B, ISMAIL M, GHOREISHIAMIRI S, *et al.* Reviews on corrosion inhibitors: A short view[J]. Chemical Engineering Communications, 2016, 203(9): 1145-1156.
- [6] REN T G (任铁钢), SU H S (苏慧双), LIU Y (刘月), *et al.* Research progress of metal corrosion inhibitors[J]. Chemical Research (化学研究), 2018, 29(4): 331-342.
- [7] CAI G W (蔡国伟), YANG L H (杨黎晖), LI Y T (李言涛). Research and development of corrosion inhibitors for carbon steel in seawater[J]. Corrosion & Protection (腐蚀与防护), 2015, 36(2): 101-107.
- [8] AHMED A H, SHERIF E S M, ABDO H S, *et al.* Ethanedihydrazide as a corrosion inhibitor for iron in 3.5% NaCl solutions[J]. ACS Omega, 2021, 6(22): 14525-14532.
- [9] TANG M J, LI J B, LI Z D, *et al.* Mannich base as corrosion inhibitors for N80 steel in a CO₂ saturated solution containing 3wt% NaCl[J]. Materials, 2019, 12(3): 449.
- [10] GOLOVIN V A, IL'IN A B, ALIEV A D, *et al.* Mass transfer of phosphorus-containing corrosion inhibitors in epoxy protective coatings[J]. Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces, 2020, 55(7): 1345-1351.
- [11] AMAR H, BENZAKOUR J, DERJA A, *et al.* Piperidin-1-yl-phosphonic acid and (4-phosphono-piperazin-1-yl) phosphonic acid: A new class of iron corrosion inhibitors in sodium chloride 3% media[J]. Applied Surface Science, 2006, 252(18): 6162-6172.
- [12] PRABAKARAN M, VENKATESH M, RAMESH S, *et al.* Corrosion inhibition behavior of propyl phosphonic acid-Zn²⁺ system for carbon steel in aqueous solution[J]. Applied Surface Science, 2013, 276: 592-603.
- [13] TIAN H, LI W, CAO K, *et al.* Potent inhibition of copper corrosion in neutral chloride media by novel non-toxic thiazazole derivatives[J]. Corrosion Science, 2013, 73: 281-291.
- [14] SHERIF E M. Corrosion and corrosion inhibition of aluminum in Arabian Gulf seawater and sodium chloride solutions by 3-amino-5-mercapto-1,2,4-triazole[J]. Int J Electrochem Sci, 2011, 6(5): 1479-1492.
- [15] ECHIHI S, BENZBIRIA N, BELGHITI M E, *et al.* Corrosion inhibition of copper by pyrazole pyrimidine derivative in synthetic seawater: Experimental and theoretical studies[J]. Materials Today: Proceedings, 2021, 37: 3958-3966.
- [16] VERMA C, QURAIISHI M A, RHEE K Y. Aqueous phase polymeric corrosion inhibitors: Recent advancements and future opportunities[J]. Journal of Molecular Liquids, 2022, 348: 118387.
- [17] VEEDU K K, MOHAN S, SOMAPPA S B, *et al.* Eco-friendly anticorrosive epoxy coating from *Ixora* leaf extract: A promising solution for steel protection in marine environment[J]. Journal of Cleaner Production, 2022, 340: 130750.
- [18] GUO L, OBOT I B, ZHENG X W, *et al.* Theoretical insight into an empirical rule about organic corrosion inhibitors containing nitrogen, oxygen, and sulfur atoms[J]. Applied Surface Science, 2017, 406: 301-306.
- [19] VERMA C, OLASUNKANMI L O, EBENSO E E, *et al.* Substituents effect on corrosion inhibition performance of organic compounds in aggressive ionic solutions: A review[J]. Journal of Molecular Liquids, 2018, 251: 100-118.
- [20] TANG Z L. A review of corrosion inhibitors for rust preventative fluids[J]. Current Opinion in Solid State and Materials Science, 2019, 23(4): 100759.
- [21] GEETHANJALI R, SUBHASHINI S, SABIRNEEZA A F. Polymeric corrosion inhibitors for iron and its alloys: A review[J]. Chemical Engineering Communications, 2015, 202(2): 232-244.
- [22] LI X M (李小敏), LIU Y N (刘亚男), LIU J S (刘晶妹), *et al.* Research status and prospect of polymer inhibitors[J]. Total Corrosion Control (全面腐蚀控制), 2013, 27(2): 23-27.
- [23] SINGH A, LIN Y H, ZHU C Y, *et al.* Use of HPHT autoclave to determine corrosion inhibition effect of poly(methyl methacrylate-co-N-vinyl-2-pyrrolidone) on carbon steels in 3.5% NaCl solution saturated with CO₂[J]. Chinese Journal of Polymer Science, 2014, 33: 339-348.
- [24] LIU G Q, XUE M W, YANG H. Polyether copolymer as an environmentally friendly scale and corrosion inhibitors in seawater[J]. Desalination, 2017, 419: 133-140.
- [25] CHEN T Q, CHEN M J, CHEN Z, *et al.* Comprehensive investigation of modified polyethyleneimine as an efficient polymeric corrosion inhibitor in neutral medium: Synthesis, experimental and theoretical assessments[J]. Journal of Molecular Liquids, 2021, (1): 116803.
- [26] QIU W G (邱文革), CHANG X L (常西亮). Research progress of polymer corrosion inhibitors[J]. Journal of Beijing University of Technology (北京工业大学学报), 2003, (2): 210-214.
- [27] LYU W J (吕文静), ZHANG Y J (张颖君), SHI C (师超), *et al.*

- Synthesis and corrosion inhibition performance of polyatrylsulfon-acid doped polyaniline[J]. Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection (中国腐蚀与防护学报), 2015, 35(6): 519-524.
- [28] MIRALRIO A, VÁZQUEZ E A. Plant extracts as green corrosion inhibitors for different metal surfaces and corrosive media: A review[J]. Processes, 2020, 8(8): 942.
- [29] LUO X H, PAN X Y, YUAN S, *et al.* Corrosion inhibition of mild steel in simulated seawater solution by a green eco-friendly mixture of glucomannan (GL) and bisquaternary ammonium salt (BQAS)[J]. Corrosion Science, 2017, 125: 139-151.
- [30] LI S L, QU Q, LI L, *et al.* Bacillus cereus s-EPS as a dual bio-functional corrosion and scale inhibitor in artificial seawater[J]. Water Research, 2019, 166: 115094.
- [31] HADDADI S A, ALIBAKHSHI E, BAHLAKEH G, *et al.* A detailed atomic level computational and electrochemical exploration of the *Juglans regia* green fruit shell extract as a sustainable and highly efficient green corrosion inhibitor for mild steel in 3.5wt% NaCl solution[J]. Journal of Molecular Liquids, 2019, 284: 682-699.
- [32] SABIRNEEZA A A F, SUBHASHINI S. A novel water-soluble, conducting polymer composite for mild steel acid corrosion inhibition[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2013, 127(4): 3084-3092.
- [33] CHEN T Q, CHEN M J, FU C Y. Effect of molecular weight on inhibition performance of modified polyethyleneimine as polymer corrosion inhibitor for carbon steel in neutral medium[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2022, 139(15): 51922.
- [34] CHAI C X, XU Y H, XU Y, *et al.* Dopamine-modified polyaspartic acid as a green corrosion inhibitor for mild steel in acid solution[J]. European Polymer Journal, 2020, 137: 109946.
- [35] GEETHANJALI R, SABIRNEEZA A, SUBHASHINI S. Water-soluble and biodegradable pectin-grafted polyacrylamide and pectin-grafted polyacrylic acid: Electrochemical investigation of corrosion-inhibition behavior on mild steel in 3.5% NaCl media[J]. Indian Journal of Materials Science, 2014, 2014: 1-9.
- [36] CHEN L L (陈伶俐), SHI Y T (石悦婷), LI H R (李红茹), *et al.* Research progress of plant extract-based green corrosion inhibitors in aggressive media[J]. Journal of Chongqing University (重庆大学学报), 2022, 9(16): 1-24.
- [37] CHEN T Q (陈天奇), CHEN Z (陈展), CHEN M J (陈梦金), *et al.* Research progress of polymer corrosion inhibitor[C]//The 21st National Corrosion Inhibitor Academic Discussion and Application Technology Experience Exchange Meeting (第二十一届全国缓蚀剂学术讨论及应用技术经验交流会), 2020:119-123.
- [38] GOWRARAJU N D, JAGADEESAN S, AYYASAMY K, *et al.* Adsorption characteristics of lota-carrageenan and inulin biopolymers as potential corrosion inhibitors at mild steel/sulphuric acid interface[J]. Journal of Molecular Liquids, 2017, 232: 9-19.
- [39] MORE S A, SOLOMON M M. Protective polymeric films for industrial substrates: A critical review on past and recent applications with conducting polymers and polymer composites/nanocomposites[J]. Progress in Materials Science, 2019, 104: 380-450.
- [40] YE N (叶男), LIAO K X (廖柯熹), HE G X (何国玺), *et al.* Summary on influencing factors and evaluation methods of the efficiency of corrosion inhibitor for oil and gas gathering a transportation[J]. Materials Protection (材料保护), 2022, 55(9): 167-169.
- [41] ZHANG J F (张军锋), LI X N (李晓妮), ZHANG X H (张小红), *et al.* Corrosion inhibition performance and influencing factors of mannich base corrosion inhibitors[J]. Cleaning World (清洗世界), 2016, 32(2): 18-26.
- [42] WU Q, JIA X Y, WONG M W. Effects of number, type and length of the alkyl-chain on the structure and property of indazole derivatives used as corrosion inhibitors[J]. Materials Today Chemistry, 2022, 23: 100636.
- [43] WANG Z Q, GONG Y L, JING C, *et al.* Synthesis of dibenzotriazole derivatives bearing alkylene linkers as corrosion inhibitors for copper in sodium chloride solution: A new thought for the design of organic inhibitors[J]. Corrosion Science, 2016, 113: 64-77.
- [44] CHAUHAN D S, VERMA C, QURAIISHI M A. Molecular structural aspects of organic corrosion inhibitors: Experimental and computational insights[J]. Journal of Molecular Structure, 2020, 1227: 129374.
- [45] MIHAJLOVIĆ M B P, RADOVANOVIĆ M B, TASIĆ Ž Z, *et al.* Imidazole-based compounds as copper corrosion inhibitors in seawater[J]. Journal of Molecular Liquids, 2017, 225: 127-136.
- [46] SCHWÖGLER E J, BERMAN L U. The evaluation of certain organic nitrogen compounds as corrosion inhibitors[J]. Optics Express, 1959, 15(3): 44-46.
- [47] LIAO L L, MO S, LUO H Q, *et al.* Relationship between inhibition performance of melamine derivatives and molecular structure for mild steel in acid solution[J]. Corrosion Science, 2017, 124: 167-177.
- [48] HADISAPUTRA S, HAMDANI S, KURNIAWAN M A, *et al.* Influence of macrocyclic ring size on the corrosion inhibition efficiency of dibenzo crown ether: A density functional study[J]. Indonesian Journal of Chemistry, 2017, 17(3): 431-438.
- [49] ZHANG M L (张漫路), ZHAO J M (赵景茂). Research progress of synergistic inhibition effect and mechanism[J]. Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection (中国腐蚀与防护学报), 2016, 36(1): 1-10.
- [50] ZOU J S (邹家素), DU M (杜敏), SUN H (孙晖). The study of inhibitive capability and behavior of compound inhibitor in high-temperature seawater[J]. Periodical of Ocean University of China(中国海洋大学学报), 2010, 40(12): 115-120.
- [51] GAO Y H, FAN L H, WARD L, *et al.* Synthesis of polyaspartic acid derivative and evaluation of its corrosion and scale inhibition performance in seawater utilization[J]. Desalination, 2015, 365: 220-226.
- [52] DONG Q C (董秋辰). Study on synthesis, inhibition, properties and mechanism of aromatic quaternary ammonium salt organic corrosion inhibitors[D]. Xi'an: Shaanxi University of Science & Technology (陕西科技大学), 2020.
- [53] CHANG J Y (常佳宇). Study on inhibition mechanism and synergistic effect of corrosion inhibitors in oxygen-containing system[D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology (北京化工大学), 2021.
- [54] HOU B S (侯保山). Development, corrosion inhibition performance and theoretical calculation of novel high-efficient pyrimidine inhibitors[D]. Wuhan: Huazhong University of Science and Technology (华中科技大学), 2021.
- [55] SONG W W (宋伟伟). Synthesis and inhibition performance of novel dissymmetric bisquaternary ammonium salt[D]. Qingdao: Ocean University of China(中国海洋大学), 2011.
- [56] YU H H (于会华), ZHANG J (张静), DU M (杜敏). Application of quantum chemical methods in study of corrosion inhibitors[J]. Materials Protection (材料保护), 2010, 43(11): 36-39, 80.
- [57] SAXENA A, THAKUR K K, BHARDWAJ N. Electrochemical studies and surface examination of low carbon steel by applying the extract of *Musa acuminata*[J]. Surfaces and Interfaces, 2020, 18: 100436.
- [58] KOKALJ A. Corrosion inhibitors: Physisorbed or chemisorbed?[J]. Corrosion Science, 2022, 196: 109939.
- [59] MA I A W, AMMAR S, KUMAR S S A, *et al.* A concise review on corrosion inhibitors: Types, mechanisms and electrochemical evaluation studies[J]. Technology and Research, 2021, 19: 241-268.
- [60] RALKHAL S, SHAHRABI T, RAMEZANZADEH B. Synthesis and construction of a highly potent hybrid organic/inorganic anti-

- corrosive pigment for effective corrosion control of mild steel in simulated seawater[J]. *Construction and Building Materials*, 2019, 222: 400-413.
- [61] LIU B Y, LIU Z, HAN G C. Corrosion inhibition and adsorption behavior of 2-[(dehydroabietylamine)methyl]-6-methoxyphenol on mild steel surface in seawater[J]. *Thin Solid Films*, 2011, 519(22): 7836-7844.
- [62] CAO C N (曹楚男). Basic principles of electrochemical corrosion of metals (I)[J]. *Metallurgical Building (冶金建筑)*, 1981, (5): 50-53.
- [63] BAHLAKEH G, RAMEZANZADEH B, RAMEZANADEH M. Cerium oxide nanoparticles influences on the binding and corrosion protection characteristics of a melamine-cured polyester resin on mild steel: An experimental, density functional theory and molecular dynamics simulation study[J]. *Corrosion Science*, 2017, 118: 69-83.
- [64] YANG M L, WU J H, FANG D Q, *et al.* Corrosion protection of waterborne epoxy coatings containing mussel-inspired adhesive polymers based on polyaspartamide derivatives on carbon steel[J]. *Journal of Materials Science & Technology*, 2018, 34(12): 2464-2471.
- [65] WANG J J (王晶晶), SU M X (苏孟兴). Progress in high performance anti-corrosive marine coatings[J]. *Coatings Technology & Abstracts (涂料技术与文摘)*, 2017, 38(7): 37-48, 53.
- [66] DING J H, GU L, DONG W, *et al.* Epoxidation modification of renewable lignin to improve the corrosion performance of epoxy coating[J]. *Int J Electrochem Sci*, 2016, 11(7): 6256-6265.
- [67] HOU J, ZHU G, XU J K, *et al.* Anticorrosion performance of epoxy coatings containing small amount of inherently conducting PEDOT/PSS on hull steel in seawater[J]. *Journal of Materials Science & Technology*, 2013, 29: 678-684.
- [68] LIU T, WEI J Y, MA L W, *et al.* Effect of polyaniline-based plate on the anticorrosion performance of epoxy coating[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2021, 151: 106109.
- [69] MIRZAKHANZADEH Z, KOSARI A, MOAYED M H, *et al.* Enhanced corrosion protection of mild steel by the synergetic effect of zinc aluminum polyphosphate and 2-mercaptobenzimidazole inhibitors incorporated in epoxy-polyamide coatings[J]. *Corrosion Science*, 2018, 138: 372-379.
- [70] MONTEMOR M F. Functional and smart coatings for corrosion protection: A review of recent advances[J]. *Surface & Coatings Technology*, 2014, 258: 17-37.
- [71] IZADI M, SHAHRABI T, RAMEZANZADEH B. Synthesis and characterization of an advanced layer-by-layer assembled Fe₃O₄/ polyaniline nanoreservoir filled with nettle extract as a green corrosion protective system[J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2017, 57: 263-274.
- [72] OU B, WANG Y, LU Y. A review on fundamentals and strategy of epoxy-resin-based anticorrosive coating materials[J]. *Polymer-Plastics Technology and Materials*, 2020, 60: 601-625.
- [73] LIANG J N (梁家妮). Preparation of mesoporous silica microspheres loaded with corrosion inhibitor and its application in coatings[D]. Guangzhou: South China University of Technology (华南理工大学), 2019.
- [74] ZHANG Z (张展), ZHANG B W (张博威), YAO Q (姚琼), *et al.* Effect of molecular sieve loaded with corrosion inhibitor on corrosion resistance of epoxy coating[J]. *Surface Technology (表面技术)*, 2020, 49(11): 24-32.
- [75] NGUYEN D T, TO H T X, GERVASI J, *et al.* Corrosion inhibition of carbon steel by hydrotalcites modified with different organic carboxylic acids for organic coatings[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2018, 124: 256-266.
- [76] NGUYEN D T, TO H T X, NICOLAY A, *et al.* Corrosion protection of carbon steel by solvent free epoxy coating containing hydrotalcites intercalated with different organic corrosion inhibitors[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2016, 101: 331-341.
- [77] RAEISZADEH M, HAKIMIAN A, SHOJAEI A, *et al.* Nanodiamond-filled chitosan as an efficient adsorbent for anionic dye removal from aqueous solutions[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2018, 6(2): 3283-3294.
- [78] RAHMANI P, SHOJAEI A, PIRHADY T N. Nanodiamond loaded with corrosion inhibitor as efficient nanocarrier to improve anticorrosion behavior of epoxy coating[J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2020, 83: 153-163.
- [79] GRILLI M L. Metal oxides[J]. *Metals*, 2020, 10(6): 820.
- [80] NAWAZ M, SHAKOOR R A, KAHRAMAN R, *et al.* Cerium oxide loaded with gum arabic as environmentally friendly anti-corrosion additive for protection of coated steel[J]. *Materials & Design*, 2021, 198: 109361.
- [81] ZHANG W, HE Z, HAN Y, *et al.* Structural design and environmental applications of electrospun nanofibers[J]. *Composites, Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2020, 137: 106009.
- [82] ZHAO X, YUAN S, JIN Z Q, *et al.* Fabrication of composite coatings with core-shell nanofibers and their mechanical properties, anticorrosive performance, and mechanism in seawater[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2020, 149: 105893.
- [83] JI X H, WANG W, DUAN J Z, *et al.* Developing wide pH-responsive, self-healing, and anti-corrosion epoxy composite coatings based on encapsulating oleic acid/2-mercaptobenzimidazole corrosion inhibitors in chitosan/poly(vinyl alcohol) core-shell nanofibers[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2021, 161: 106454.
- [84] WEI H, WANG Y, GUO J, *et al.* Advanced micro/nanocapsules for self-healing smart anticorrosion coatings[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2015, 3(2): 469-480.
- [85] KANWAL S, ALI N Z, HUSSAIN R, *et al.* Poly-thiourea formaldehyde based anticorrosion marine coatings on type 304 stainless steel[J]. *Journal of Materials Research and Technology*, 2020, 9(2): 2146-2153.
- [86] WAN S, GÁNDARA F, ASANO A, *et al.* Covalent organic frameworks with high charge carrier mobility[J]. *Chemistry of Materials*, 2011, 23(18): 4094-4097.
- [87] ZOU C, LI Q, HUA Y, *et al.* Mechanical synthesis of COF nanosheet cluster and its mixed matrix membrane for efficient CO₂ removal[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2017, 9(34): 29093-29100.
- [88] LIU T, LI W, ZHANG C, *et al.* Preparation of highly efficient self-healing anticorrosion epoxy coating by integration of benzotriazole corrosion inhibitor loaded 2D-COF[J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2021, 97: 560-573.
- [89] WANG W J (王伟杰), QIN J L (秦俊岭), XU H (徐慧), *et al.* Current situation and development of corrosion inhibitors for coating[J]. *Total Corrosion Control (全面腐蚀控制)*, 2020, 34(1): 16-20.
- [90] XING X T (邢旭腾). Preparation and inhibition properties for carbon steel of corrosion inhibitors loaded by micro/nano containers[D]. Tianjin: Tianjin University (天津大学), 2019.