

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2021.04.007

抗粘附氟碳复合涂层在烟囱中的应用

王鹏博^{1,2}, 叶向东^{1,2}, 郝长青¹, 蔡安江¹

(1. 西安建筑科技大学机电工程学院, 西安 710055; 2. 陕西省纳米材料与技术重点实验室, 西安 710055)

摘要: 为提高湿法脱硫后烟囱内壁防护涂层的防腐性能, 以氟碳树脂 (PEVE) 和聚四氟乙烯 (PTFE) 粒子为原料, 采用喷涂工艺及室温固化制备出具有抗粘附性能的防腐氟碳复合涂层。利用硫酸腐蚀实验、抗粘附冷凝实验、耐温实验、耐磨性实验, 分别评价涂层的耐酸性、抗粘性、耐温性、耐磨性, 并通过扫描电子显微镜对腐蚀前后涂层的形貌变化进行分析。结果表明, 当 PTFE : PEVE 的质量比为 1 : 2 时, 制备的 PTFE / PEVE 复合涂层在竖直倾角小于 5° 且酸气温度小于 60℃ 时, 表面未出现酸性冷凝液附着, 具有优异的抗粘附特性; 且分别经室温 20% H₂SO₄ 浸泡 90 d 和低温 (50℃) 10% H₂SO₄ 的浸泡 7 d, 涂层表现出较强的耐酸性; 涂层表面能承受 200℃ 的高温而不发生脱落、鼓包、开裂等现象, 具有良好的耐温性能。此外, 受力氟碳复合涂层在砂纸上拖行 200 cm 后, 表面疏水角度降为 150.2°, 依旧保持超疏水状态, 具有良好的耐磨性。

关键词: 抗粘附; 氟碳复合涂层; 防腐; 湿法脱硫; 烟囱

中图分类号: TB332 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2021)04-0034-06

Application of Anti-Adhesion Fluorocarbon Composite Coating in Chimney

Wang Pengbo^{1,2}, Ye Xiangdong^{1,2}, Xi Changqing¹, Cai Anjiang¹

(1. School of Mechanical and Electrical Engineering, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710055, China;

2. Shaanxi Key Laboratory of Nano Materials and Technology, Xi'an 710055, China)

Abstract : In order to improve the anti-corrosion performance of the protective coating on the inner wall of the chimney after wet flue-gas desulfurization, the corrosion resistance is enhanced by improving the adhesion resistance of the composite coating. Polytetrafluoroethylene (PTFE) particles were added into fluorocarbon resin (PEVE) to prepare an anti-corrosion composite coating with anti-adhesion performance by simple spraying process. The acid resistance, anti-adhesion, temperature resistance and abrasion resistance of the coating were evaluated by sulfuric acid corrosion test, anti-adhesion test, temperature resistance test and abrasion resistance test. The morphology changes of the coating before and after test were analyzed by scanning electron microscopy. The results show that the coating exhibits strong acid resistance after being immersed in 20% H₂SO₄ at room temperature for 90 days and immersed in 10% H₂SO₄ at low temperature (50℃) for 7 days when $W_{\text{PTFE}} : W_{\text{PEVE}} = 1 : 2$. The coating samples have a vertical inclination angle of less than 5° and an acid gas temperature of less than 60℃, there is no adhesion of acidic condensate on the surface, and it has excellent anti-adhesion characteristics and the surface of the coating can withstand a high temperature of 200℃ without shedding, blistering, cracking, etc., and has good temperature resistance. In addition, after the stressed fluorocarbon composite coating is dragged on the sandpaper for 200 cm, the surface hydrophobic angle is reduced to 150.2°, still maintaining a super-hydrophobic state and has good wear resistance.

Keywords : anti-adhesion ; fluorocarbon composite coating ; corrosion resistant ; wet flue-gas desulfurization ; chimney

基金项目: 国家自然科学基金项目 (51475353), 国家摩擦学重点实验室摩擦学科学基金项目 (SKLTKF14A02), 陕西省教育厅重点实验室科学基金项目 (17 JS072)

通信作者: 蔡安江, 教授, 博士生导师, 主要从事微纳制造与微纳器件化研究 E-mail : cai_aj@163.com

收稿日期: 2021-02-05

引用格式: 王鹏博, 叶向东, 郝长青, 等. 抗粘附 PTFE / PEVE 复合涂层在烟囱中的应用 [J]. 工程塑料应用, 2021, 49(4):34-39.

Wang Pengbo, Ye Xiangdong, Xi Changqing, et al. Application of anti-adhesion PTFE / PEVE composite coating in chimney[J]. Engineering Plastics Application, 2021, 49(4):34-39.

湿法石灰/石灰石烟气脱硫技术(WFGD)以其脱硫效率高、适应性广、长期稳定等优点,已成为世界上许多电厂烟气脱硫技术的常用技术之一^[1]。实施WFGD后的烟气一般会在烟囱内衬上凝结,形成高度浓缩的冷凝液,主要由硫酸和一些卤化物离子如氯离子、氟化物等组成。与常温情况下相比,当冷凝液温度在40~80℃范围内时,冷凝液的腐蚀速率将增加3~8倍^[2-5]。而烟囱衬里一般由碳钢或钢筋混凝土制成,这些材料很容易被酸性凝结物腐蚀^[6-8],因此,需要对烟囱内部进行防护。

常用的烟囱内衬防护材料主要有玻璃钢、玻璃鳞片胶泥(VEGF)、金属板衬里、有机涂层等^[9]。其中玻璃钢及玻璃鳞片胶泥应用较为广泛,价格适中,但其耐腐蚀能力相对较差,且由于烟囱内部施工条件限制,使得对烟囱内衬腐蚀的监视与修补都非常困难。金属衬里中不锈钢、钛和镍基合金是研究最多的候选材料。但由于冷凝液中存在氯离子,而使得不锈钢容易遭受点蚀^[10-11]。钛钢板具有良好耐腐蚀性,但冷凝物中氟离子会破坏其耐腐蚀性,使得钛钢板长期可靠服役存在风险,且其价格高,施工要求较严格^[12-14]。与不锈钢和钛钢板相比,镍基合金耐腐蚀性高。然而,高成本限制了其应用^[10,15]。有机涂层因其易加工、耐化学性高、成本低、力学性能好等特点,被广泛用于防腐领域^[16]。有机涂层充当金属板衬里与腐蚀液之间的物理和化学屏障层,以抑制水和侵蚀性离子的进入。然而,在固化过程中,部分涂层体积收缩产生的微孔容易吸收环境中的水分,使得有机涂层的长期应用受到了限制^[17-18]。因此,通常在有机涂层中添加不同的填料和助剂来增强涂层的防腐性能^[19]。Wang Z B等^[20]在环氧树脂合成过程中加入纳米二氧化硅,提高复合涂层的耐腐蚀性能。张昕等^[21]在酚醛改性乙烯树脂中加入改性玻璃鳞片和聚苯硫醚,以提高涂层的耐腐蚀性。Yuan Hui等^[22]采用了水性聚氨酯改性的硅酸盐基涂料,以提高涂层的耐腐蚀性。

如上述,目前对于WFGD系统烟囱内衬的防护研究,都主要集中在不断提升内衬材料的耐腐蚀性能方面,却忽视了烟气凝结形成的冷凝液粘附在烟囱内壁而持续对其进行腐蚀的本质过程。针对这一研究领域空白,笔者提出,通过提高涂层本身的抗粘附特性,防止冷凝后的酸液粘附在烟囱内壁,从而避免酸性冷凝液的持续腐蚀,增强对烟囱内壁的保护。实际应用原理如图1所示:烟气上升过程中遇冷凝

结,当烟囱内壁为抗粘附涂层时,涂层表面的表面能较低,不断凝结的微小球状液滴难以附着在涂层表面,从而避免了腐蚀性物质对涂层表面的侵蚀。

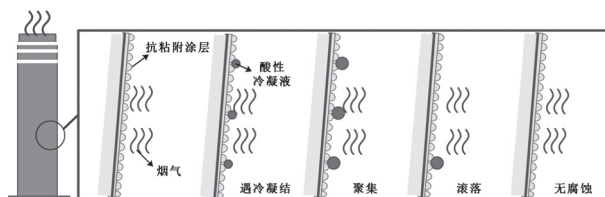


图1 抗粘附涂层在WFGD烟囱中应用原理

笔者通过简单的喷涂工艺制备了具有抗粘附的氟碳复合涂层。经室温固化后,通过加热装置和硫酸溶液,探究涂层的抗粘附性能。并利用光学显微镜、扫描电子显微镜、接触角测量仪等仪器,研究了涂层的耐腐蚀性能、耐热性和耐磨性能。

1 实验部分

1.1 主要原材料

聚四氟乙烯(PTFE):直径为5μm,苏州辉煌氟塑料化工有限公司;

氟碳树脂(PEVE):JF-2X,上海东氟化工科技有限公司;

固化剂:3390,拜耳济宁华凯树脂有限公司;

二甲苯:99.9%,分析纯,西安美聚商贸有限公司。

1.2 主要设备及仪器

冷凝模拟装置:自制;

接触角测量仪:JC2000C1型,上海中晨数字技术设备有限公司;

光学显微镜:BX53M型,奥林巴斯公司;

扫描电子显微镜:S-3000型,日本日立集团。

1.3 试样制备

以PEVE为原料,PTFE粒子(5μm)为填料,将PTFE与PEVE分别按质量比为0.3,0.4,0.5,0.6进行混合,并分别加入10 mL的二甲苯溶液,然后采用磁力搅拌器对其进行搅拌,转速为500 r/min,搅拌时间为3 h。最后,使用喷枪将溶液喷涂在载玻片(喷涂距离20 cm,喷洒时间6 s),室温固化一天取样。将PTFE与PEVE的质量比为0.3的复合涂层命名为E1,依次类推,其他质量比的复合涂层分别命名为E2,E3和E4。

1.4 性能测试

(1)涂层的表面形貌测试。通过光学显微镜观察样品表面。由于涂层本身不导电,因此,需要对样品进行喷金处理来增加导电性(时间60 s),并通过

扫描电子显微镜观察样品实验前后的表面形貌。

(2) 涂层表面的湿润性测试。利用接触角测量仪测量样品表面去离子水的接触角。在室温条件下,使用 $5\mu\text{L}$ 针管吸取 $5\mu\text{L}$ 去离子水垂直滴在样片表面,每个样片表面接触角的最终值取 5 次测量值的平均值。

(3) 涂层抗粘附冷凝测试。由于湿法脱硫后,烟气温度较低 ($40\sim 60^\circ\text{C}$),湿度增大,容易在坡度为 $0^\circ\sim 2^\circ$ 的烟囱内壁形成冷凝液,因此,利用冷凝模拟装置来测试涂层的抗粘附特性。将装有酸液 ($2\%\text{H}_2\text{SO}_4$) 的烧杯放置在加热台上,调整涂层样品在竖直方向的倾斜角度 θ ,用温度计测量酸气温度,观察涂层表面在不同倾角下和不同酸气温度下的冷凝液附着情况。

(4) 涂层耐腐蚀测试。分别将样品浸泡在室温 $20\%\text{H}_2\text{SO}_4$ 下 90 d 和 50°C $10\%\text{H}_2\text{SO}_4$ 下 7 d,观察样品表面是否有脱落、变色、裂纹或起泡等变化,并对其表面进行分析与检测。

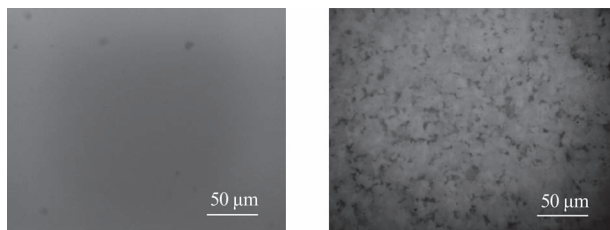
(5) 涂层耐温性测试。由于湿法脱硫系统运行异常时,烟囱内温度为 $120\sim 200^\circ\text{C}$,因此,将样品放置在加热台上,调整加热温度 ($120, 140, 160, 180, 200^\circ\text{C}$),持续加热 24 h 后,观察加热前后样品的表面变化。

(6) 涂层耐磨性测试。采用简便方法对涂层的耐磨性进行测试。首先,在载玻片上制备涂层,并在涂层样品上水平放置 1 个 200 g 的标准砝码,将涂层样品在 1000 目 ($13\mu\text{m}$) 的砂纸表面匀速的拖动一定距离,然后使用直尺测量拖动的距离,并测量出样片表面接触角,结果取 5 个测量点的平均值。

2 结果和讨论

2.1 表面形貌及湿润性

样品喷涂前后的光学显微图像如图 2 所示。



(a) 喷涂前; (b) 喷涂 PTFE/PEVE 复合涂层后
图 2 玻璃样片光学显微图像

比较图 2a 和 2b 可以清楚地看到,载玻片表面相貌发生了变化。喷涂前,样品表面平整干净;喷涂后,样品表面呈现出白色不透明状。由 PTFE 粒

子与 PEVE 树脂形成白色微小颗粒分布在涂层表面,增加了样片表面形貌粗糙度,使表面形貌粗糙不平。表明涂层的样片表面形貌及粗糙度发生了变化。

图 3 是不同配比 PTFE/PEVE 复合涂层的载玻片表面水接触角 (反应表面的湿润行为)。从图 3 可知,水滴在 E1, E2, E3 和 E4 复合涂层表面的接触角为 $115.3^\circ, 130.5^\circ, 153.1^\circ, 154.8^\circ$ 。说明载玻片涂覆有不同配比的 PTFE/PEVE 复合涂层后,其接触角随 PTFE 粒子含量的增加不断提高,进而有助于提高涂层表面耐水性。但当其配比达到 0.5 以后,更高配比并不能显著提高涂层水接触角度,反而会增加实际应用成本,因此,选用 E3 作为主要实验组。

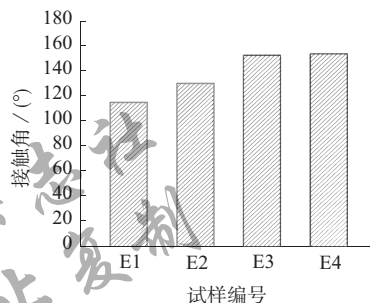


图 3 不同配比下 PTFE/PEVE 复合涂层的表面接触角

2.2 涂层抗粘附冷凝实验

选取 E3 为实验组, E1 为对照组进行抗粘附冷凝实验,结果如图 4 所示。

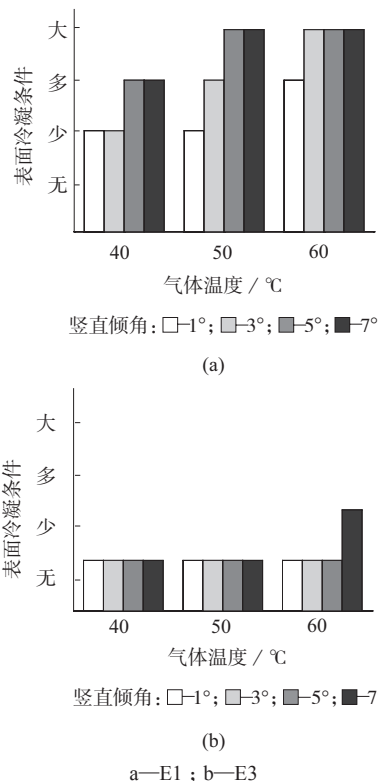
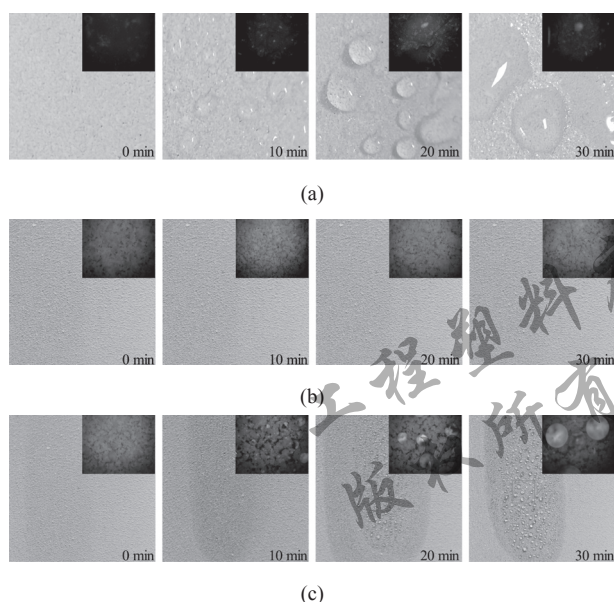


图 4 不同酸气温度 and 不同倾角下涂层表面的冷凝情况

在图 4a 中, E1 表面在不同烟气温度和竖直倾角下均出现不同程度的冷凝液附着。且随着倾角和烟气温度的增大,都会使得涂层表面的冷凝液增多;观察图 4b,当温度为 40℃和 50℃时,随着竖直倾角由 1°增大到 7°,E3 表面均未出现冷凝液附着,当温度上升到 60℃时,涂层表面只在竖直倾角为 7°时出现少量冷凝液附着。结果表明,相比于 E1 涂层, E3 涂层表现出优异的抗粘附特性。这是由于 E3 涂层表面为超疏水状态,表面能更低,使得湿烟气难以在其表面冷凝附着,进而提高了涂层的耐腐蚀性能。

图 5 为烟气温度为 60℃,竖直倾角为 5°,15°时, E1 和 E3 表面的冷凝液附着情况。



a—E1 在烟气 60℃, 竖直倾角 5°; b—E3 在烟气 60℃, 竖直倾角 5°;
c—E3 在烟气 60℃, 竖直倾角 15°

图 5 不同状态下涂层表面的冷凝液附着图像

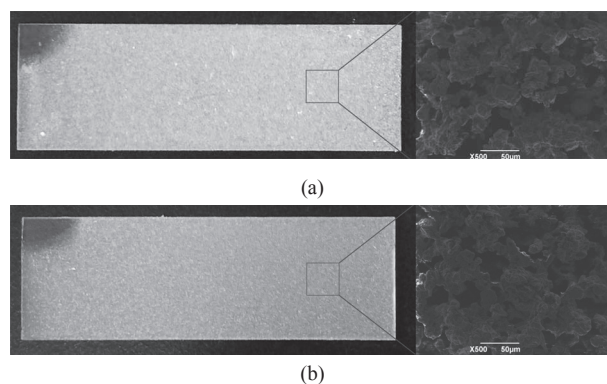
如图 5a 所示,观察其宏观图像,在 10 min 时, E1 表面出现较多冷凝液附着,30 min 时,其表面出现大量冷凝液附着。观察相应的光学显微图像, 10 min 时,其表面出现半球状冷凝液,且最终形成膜状冷凝液,完全覆盖在 E1 表面;对比观察图 5b,在宏观图像中,由于 E3 表面表面能较低,0~30 min 内,其表面始终未观察到冷凝液附着。观察相应的光学显微图像,亦未观察到冷凝液附着,表现出优异的抗粘附性;进一步观察图 5c。宏观图像中, 10 min 时, E3 表面出现一片明显的雾痕,且表面有少量的微小液滴出现;10~30 min 时,样品表面的微小液滴数量增多,且由于相邻微小液滴的合并,液滴体积增大,单位面积内的液滴数量减少。观察相

应的光学显微图像,0~30 min 内, E3 表面开始出现微小球状液滴,且相邻微小液滴逐渐合并,同时可以观察到涂层表面的液滴覆盖率下降。相比于图 5a,图 5c 中 E3 表面的冷凝液覆盖率明显减少,可以更好的对基底进行防护。

上述实验结果表明,与一般涂层相比,在烟气温度为 40~60℃,竖直倾角不大于 5°时,具有超疏水特性的 E3 涂层表现出优异的抗粘附特性,能够有效防止冷凝附着在涂层表面。即使在较大的竖直倾角,涂层表面也并未出现常见的膜状冷凝液附着,而是出现微小球状冷凝液,使得腐蚀液与涂层表面的接触面积大幅度减少,提高了涂层的耐腐蚀性能。而一般电厂烟囱内壁的坡度为 0°~2°,该涂层在此竖直倾角下具有优异的抗粘附特性,能够应用于湿法脱硫后的烟囱内壁。

2.3 耐酸性实验

在室温下对 E3 涂层样品进行腐蚀测试,结果如图 6 所示。相比于腐蚀前,腐蚀后的涂层表面无明显变化,且无起泡、变色和脱落等情况发生;进一步对腐蚀前后涂层表面进行扫描电子显微镜检测,对比腐蚀前后的涂层表面,由构成的微型凸起结构依然完整,未出现溶蚀,且空隙没有出现扩大加深,整体结构依然致密。这表明了,在室温环境下, E3 具有较好的耐酸性性能。



a—腐蚀前; b—腐蚀 90 d 后

图 6 涂层的表面图像

每隔 15 d 取出样品放置在通风口,待其表面干燥后,测量 E3 表面的水接触角。结果如图 7 所示,涂层腐蚀前的水接触角为 153.1°,经硫酸溶液腐蚀 90 天后的水接触角降为 150.3°,角度减少了 2.8°,接触角整体呈现出缓慢下降趋势。表明长期处于硫酸溶液中,会对涂层表面的表面能产生一定的影响,促使其疏水角呈现缓慢下降趋势。

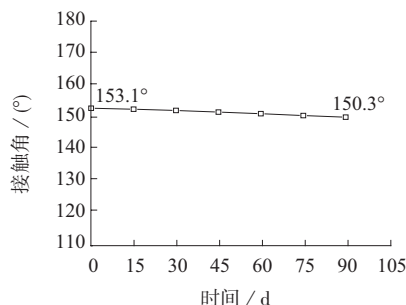
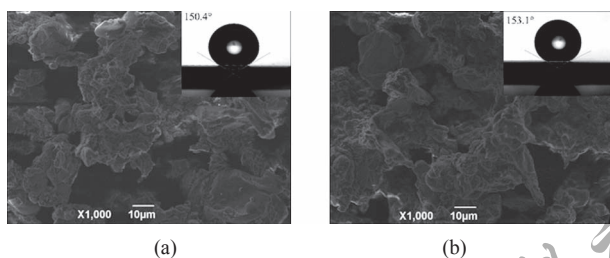


图7 涂层表面疏水角度随腐蚀时间的变化

将 E3 样品放置在 50℃ 的 10% H_2SO_4 密闭容器中,7 d 后取出试样,放置在通风口,待其表面干燥后对腐蚀前后涂层表面进行分析检测,结果如图 8 所示。



a—腐蚀前; b—腐蚀后

图8 涂层表面 SEM 图像

腐蚀前后涂层表面形貌未发生明显改变,结构未被硫酸溶液所破坏,粘结相依然致密地包裹着填料,未出现溶蚀现象。观察相应的水接触角图像,腐蚀后的涂层表面水接触角降低了 2.7°,依旧保持超疏水状态。说明涂层在低温酸性环境下,涂层表面结构仍能保持结构完整,表面水接触角呈现出缓慢下降趋势。对比室温下的耐酸实验,可以发现,提高酸液温度会加快涂层表面水接触角的下降。总体而言,E3 在室温和低温(50℃)下具有较好耐酸性能。

2.4 耐温性实验

对 E3 涂层进行耐温测试,结果如图 9 所示。

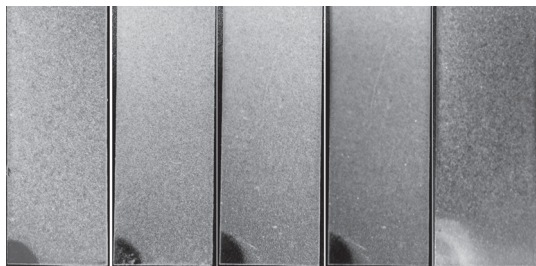


图9 涂层耐温测试后表面图像

当加热温度分别为 120℃ 和 140℃ 时,涂层表面都呈现出白色不透明状,未发生明显改变;当加热温度达到 160℃ 时,涂层表面变为微黄色;随着加热

温度升高到 200℃,涂层表面颜色由微黄色变为深黄色。且在整个加热过程中涂层表面均未出现脱落、鼓包、开裂等现象。说明在温度较高时,E3 表面会逐渐被氧化,但并未发生其他涂层失效等现象,具有较好的耐温性能。

测量经过不同加热温度后 E3 表面的水接触角,结果如图 10 所示。

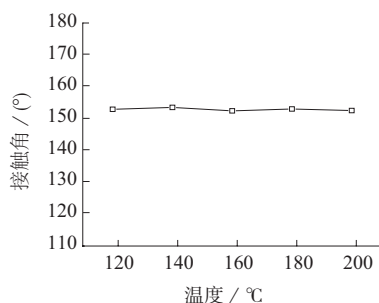


图10 不同加热温度时涂层表面水接触角

由图 10 可以观察到,随着加热温度的升高,E3 表面的水接触角在微小范围内波动,但整体依旧保持超疏水状态。表明当温度不超过 200℃ 时,E3 表面超疏水结构比较稳定,仍能保持超疏水状态。

2.5 耐磨性实验

图 11 为不同摩擦距离时涂层表面接触角。如图 11 所示,在 200 g 砝码重力作用下,随着拖动距离增加,E3 表面接触角有微小波动。当拖动距离达到 200 cm 时,涂层表面水接触角为 150.2°,整体角度下降了 3.2°,仍旧保持超疏水状态。说明砂纸表面会对涂层表面结构造成一定破坏。当磨损较小时,对涂层表面的超疏水结构影响不大,随着磨损逐渐加剧,其表面疏水角呈现出缓慢下降趋势。总体而言,E3 具有良好耐磨性,且超疏水的效果比较稳定。

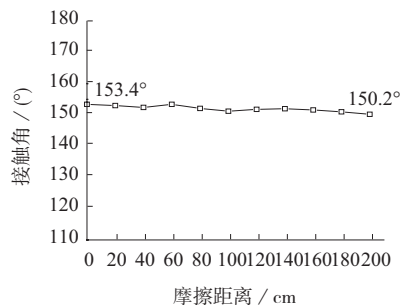


图11 不同摩擦距离时涂层表面接触角

3 结论

(1) 复合涂层中 PTFE 含量的增加,有助于提高涂层表面的水接触角度。

(2) 在酸气温度为 40~60℃,竖直倾角不大于 5° 时,质量比为 0.5 的 PTFE/PEVE 复合涂层具有

优异的抗粘附特性,能够防止酸性冷凝液粘附在涂层表面。即使在较大的竖直倾角下,其涂层表面与酸性冷凝液的接触面较少,仍具有较好抗粘附特性的。而一般电厂烟囱内壁的坡度为 $0^{\circ} \sim 2^{\circ}$,能够适用于湿法脱硫后的烟囱内壁。

(3) 制备的 PTFE/PEVE 复合涂层在室温或 50°C 的耐酸实验中,腐蚀前后的涂层表面形貌均没有明显变化,且都能够保持超疏水状态,表现出较强的耐酸性能。

(4) 制备的 PTFE/PEVE 复合涂层能够承受 200°C , 而不出现脱落、鼓包、开裂等现象,具有较好的耐温性能。且具有良好的耐磨性。

参考文献

- [1] Córdoba P. Status of flue gas desulphurisation (FGD) systems from coal-fired power plants: overview of the physico-chemical control processes of wet limestone FGD[J]. *Fuel*, 2015, 144: 274–286.
- [2] Zarenezhad B, Aminian A. A multi-layer feed forward neural network model for accurate prediction of flue gas sulfuric acid dew points in process industries[J]. *Applied Thermal Engineering*, 2010, 30(6–7): 692–696.
- [3] Zhao Yi, Guo Tianxiang, Chen Zhouyan. Experimental study on simultaneous desulfurization and denitrification from flue gas with composite absorbent[J]. *Environmental Progress & Sustainable Energy*, 2011, 30(2): 216–220.
- [4] Ortiz F J G, Ollero P. Modeling of the in-duct sorbent injection process for flue gas desulfurization[J]. *Separation and Purification Technology*, 2008, 62(3): 571–581.
- [5] Zhao Yi, Han Yinghui, Ma Tianzhong, et al. Simultaneous desulfurization and denitrification from flue gas by ferrate (VI)[J]. *Environmental Science & Technology*, 2011, 45(9): 4060–4065.
- [6] Bordzilowski J, Darowicki K. Anti-corrosion protection of chimneys and flue gas ducts[J]. *Anti-corrosion Methods and Materials*, 1998, 45(6): 388–396.
- [7] Pan Peiyuan, Chen Heng, Liang Zhiyuan, et al. Experimental study on corrosion of steels for flue gas reheaters in a coal-fired power plant[J]. *Applied Thermal Engineering*, 2017, 115: 267–279.
- [8] Wang Zhenyu, Xiu Lijie, Han Enhou, et al. Analysis on the durability of hybrid polymer composites for power FGD system[J]. *Journal of Power and Energy Engineering*, 2016, 4(3): 1–8.
- [9] Zhao Shan, Zhao Yi, Han Yinghui, et al. Prevention of stack corrosion under wet flue gas desulfurization conditions in a coal-fired power plant: performance analysis and comparative study[J]. *Environmental Systems Research*, 2016, 5(1): 1–11.
- [10] Cui Zhongyu, Wang Liwei, Ni Hongtao, et al. Influence of temperature on the electrochemical and passivation behavior of 2507 super duplex stainless steel in simulated desulfurized flue gas condensates[J]. *Corrosion Science*, 2017, 118: 31–48.
- [11] Le D P, Ji W S, Kim J G, et al. Effect of antimony on the corrosion behavior of low-alloy steel for flue gas desulfurization system[J]. *Corrosion Science*, 2008, 50(4): 1195–1204.
- [12] Su Hang, Luo Xiaobing, Chai Feng, et al. Manufacturing technology and application trends of titanium clad steel plates[J]. *Journal of Iron and Steel Research International*, 2015, 22(11): 977–982.
- [13] 王小华. 电厂烟囱用钛-钢复合板钛复材焊接缺陷产生原因及预防措施[J]. *材料开发与应用*, 2012, 27(4): 102–105, 110. Wang Xiaohua. Prevention of welding imperfections in titanium clad of titanium steel clad plate for power station chimney[J]. *Development and Application of Materials*, 2012, 27(4): 102–105, 110.
- [14] Wang Zhengbing, Hu Hongxiang, Liu Chunbo, et al. Corrosion behaviors of pure titanium and its weldment in simulated desulfurized flue gas condensates in thermal power plant chimney[J]. *Acta Metallurgica Sinica (English Letters)*, 2015, 28(4): 477–486.
- [15] Mathay W L. Use of nickel stainless steels and high-nickel alloys in flue gas desulfurization systems in the united States[J]. *Materials performance*, 1989, 28(7): 64–67.
- [16] Pourali S, Dehghanian C, Kosari A, et al. In situ synthesis of polyaniline-camphorsulfonate particles in an epoxy matrix for corrosion protection of mild steel in NaCl solution[J]. *Corrosion Science*, 2014, 85: 204–214.
- [17] Hao Yongsheng, Liu Fuchun, Han Enhou, et al. Protection of epoxy coatings containing polyaniline modified ultra-short glass fibers[J]. *Progress in organic coatings*, 2013, 76(4): 571–580.
- [18] Shi Xianming, Nguyen T A, Suo Zhiyong, et al. Effect of nanoparticles on the anticorrosion and mechanical properties of epoxy coating[J]. *Surface & Coatings Technology*, 2009, 204(3): 237–245.
- [19] Kickelbick G. Concepts for the incorporation of inorganic building blocks into organic polymers on a nanoscale[J]. *Progress in Polymer Science*, 2003, 28(1): 83–114.
- [20] Wang Z B, Wang Z Y, Hu H X, et al. Corrosion protection performance of nano-SiO₂/epoxy composite coatings in acidic desulfurized flue gas condensates[J]. *Journal of materials Engineering and Performance*, 2016, 25(9): 3880–3889.
- [21] 张昕, 许季海, 李红良, 等. 聚苯硫醚掺杂改性玻璃鳞片防腐涂层耐腐蚀性研究[J]. *涂料工业*, 2013, 43(7): 33–37. Zhang Xin, Xu Jihai, Li Hongliang, et al. Study of corrosion protection anticorrosion coating with modified glass flake and polyphenylene sulfide[J]. *Paint & Coatings Industry*, 2013, 43(7): 33–37.
- [22] Yuan Hui, Wang Yushuai, Liu Zhiyong, et al. A study on the properties and working mechanism of a waterborne polyurethane-modified silicate-based coating[J]. *Rsc Advances*, 2019, 9(46): 26817–26824.