第 48 卷第 4 期
2020 年 4 月

硅 酸 盐 学 报
JOURNAL OF THE CHINESE CERAMIC SOCIETY

Vol. 48，No. 4
April，2020

http://www.gxyb.cbpt.cnki.net

DOI：10.14062/j.issn.0454-5648.20190488

缓蚀剂负载中空 SiO_2 微球的制备及性能

蔡佳文[1]，李 跃[2,3]，吴春春[2,3]，丁新更[1]，杨 辉[1,2,3]

(1. 浙江大学材料科学与工程学院，杭州 310058；2. 浙江大学浙江–加州国际纳米技术研究院，杭州 310058；
3. 浙江大学台州研究院，浙江 台州 318000)

摘 要：以乳液聚合法制备的聚苯乙烯微球为模板制备中空介孔二氧化硅微球，经扫描电子显微镜、透射电子显微镜、热重分析、小角度 X 射线衍射、氮气吸附–脱附等手段对制备得到的中空微球进行性能结构表征。考察了氨水和硅源前驱体用量等制备条件对中空微球的尺寸、介孔孔径、球壳厚度等的影响，6.25 mL 氨水和 10 g 正硅酸乙酯的用量为最佳制备条件。中空 SiO_2 微球作为载体，负载缓蚀剂苯并三氮唑，并对负载缓蚀剂的微球表面进行高分子双电层的修饰，释放曲线实验表明，高分子双电层修饰使微球中缓蚀剂释放速率降低 5 倍。

关键词：二氧化硅微球；聚苯乙烯微球；苯并三氮唑；缓释释放
中图分类号：TG???　　**文献标志码**：A　　**文章编号**：0454–5648(2020)04–0584–08
网络出版时间：2020–01–21

Preparation and Properties of Corrosion Inhibitor-Loaded Hollow Silica Microspheres

CAI Jiawen[1], *LI Yue*[2,3], *WU Chunchun*[2,3], *DING Xingeng*[1], *YANG Hui*[1,2,3]
(1. School of Materials Science and Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310058, China;
2. Zhejiang–California Nano-Systems Institute, Zhejiang University, Hangzhou 310058, China;
3. Research Institute of Zhejiang University–Taizhou, Taizhou 318000, Zhejiang, China)

Abstract: Polystyrene microspheres were prepared *via* an emulsion polymerization method and used as hard templates to form hollow mesoporous silica microspheres. The structural properties of silica microspheres were characterized by scanning electron microscopy, transmission electron microscopy, thermogravity analysis, small angle X-ray diffraction, nitrogen adsorption–desorption isotherm analysis. The effects of synthesis parameters (*i.e.*, amounts of ammonia and silane precursor) on the microsphere size, thickness and mesopore size of silica microspheres were investigated, and the optimum reaction conditions were 6.25 mL of ammonia and 10 g of tetraethylorthosilicate. The hollow microspheres as a host are loaded with benzotriazole, and then coated with a two-layer polyelectrolyte shell by a layer-by-layer deposition process. The inhibitor release profile revealed that the polyelectrolyte shell lowered the release rate of benzotriazole-loaded hollow silica microspheres by 5 times.

Keywords: silicon dioxide microspheres; polystyrene microspheres; benzotriazole; sustained release

缓蚀剂，又叫腐蚀抑制剂，是一类广泛添加于金属防腐涂料中以延缓金属腐蚀速率的化学物质，对涂层的耐腐蚀性能具有明显的提高效果[1]。通常缓蚀剂在涂层中的添加量为 0.3%~0.5%(质量分数)，大于此用量的缓蚀剂则会破坏涂层的结构使涂层耐腐蚀性能恶化。因此，如何在不破坏涂层结构、保持涂层防腐性能的前提下，尽可能多地在涂料中加入缓蚀剂是目前需要解决的问题。

在各种解决方法中，利用负载材料将金属缓蚀剂引入防腐涂层，可以提高涂层中缓蚀剂的质量比，减少由直接添加缓蚀剂对涂层产生的负面影响，并且实现缓蚀剂在腐蚀区域智能响应及可控释放的功能，是较为可行的方法[2–6]。缓蚀剂负载结构是影响其负载及释放性能的关键[7–11]。目前，用

收稿日期：2019–07–11。　修订日期：2019–10–01。
基金项目：浙江省重点研发计划(018C04007)；金属防腐功能涂层材料与应用技术创新团队项目；中央高校基本科研业务费专项资金资助(面向海洋防腐功能材料应用技术研究)。
第一作者：蔡佳文(1995—)，男，硕士研究生。
通信作者：李 跃(1988—)，男，博士，助理研究员。

Received date: 2019–07–11.　**Revised date:** 2019–10–01.
First author: CAI Jiawen (1995–), male, Master candidate.
E-mail: 21726110@zju.edu.cn
Correspondent author: LI Yue (1988–), male, Ph.D., Assistant Research Fellow.
E-mail: liyue8@zju.edu.cn

于缓蚀剂负载的结构主要是二氧化硅纳米颗粒，Shchukin 等[12−15]报道了以介孔纳米 SiO_2 颗粒作为负载结构负载缓蚀剂，经高分子聚合电解质修饰层作为分子响应开关，制备出具有自修复性能的纳米微球，应用在溶胶–凝胶防腐涂层中，提高了溶胶–凝胶防腐涂层在多种金属基材表面的防腐性能。

中空介孔二氧化硅微球因其具有较大的比表面积、独特的空腔结构、介孔通道等特性[16]，在催化、药物传输、传感、吸附等领域都有着广泛的应用[17−20]。二氧化硅微球的中空腔体结构可显著提高缓蚀剂的负载量，提升缓蚀剂载体材料在涂层中的缓释效率及持久性，是一种很有潜力的缓蚀剂负载结构材料。目前中空介孔二氧化硅微球作为缓蚀剂载体的相关研究鲜有报道。一般来说，硬模板辅助法是制备具有中空结构的二氧化硅微球的主要方法。聚苯乙烯(PS)微球因具有制备方法简单、粒径可控、球状形貌良好等优点，能作为硬模板直接制备出形貌完整、大小可控、壁厚可控的中空介孔二氧化硅微球[21−22]。

针对上述问题，本工作以乳液聚合法制备的 PS 微球作为硬模板，采用 Stöber 法在 PS 微球表面形成具有介孔通道的二氧化硅壳体，经热处理后制备中空介孔二氧化硅微球；研究了不同反应条件对中空二氧化硅微球尺寸、介孔孔径、球壳厚度等中空微球形貌参数的影响。并且进一步通过真空浸渍法对中空介孔二氧化硅微球进行缓蚀剂苯并三氮唑(BTA)的负载，采用层层组装法进行负载微球外层的高分子电解质包覆，研究了高分子电解质包覆对 BTA 负载二氧化硅中空微球缓释性能。

1　实验

1.1　试剂

聚乙烯吡咯烷酮(PVP，k-30，沃凯，优级纯)、苯乙烯(St，沪试，分析纯)、偶氮二异丁脒盐酸盐(AIBA，阿拉丁)、十六烷基三甲基溴化铵(CTAB，沪试，分析纯)、氨水(沪试，分析纯)、正硅酸乙酯(TEOS，沪试，化学纯)、苯并三氮唑(BTA，阿拉丁)、聚乙烯亚胺(PEI，M.W.10000，MACKLIN)、聚苯乙烯磺酸(PSS，M.W.75000，Sigma)。苯乙烯经减压蒸馏精制后使用，具体方法为：500 mL 苯乙烯与 500 mL 10%(质量分数)的 NaOH 溶液混合搅拌后静置，用分液漏斗分离出苯乙烯。循环洗涤 3 次后用去离子水洗涤 6 次至水相的 pH 值小于 8。油相中加入 5 g 无水硫酸镁，静置过滤后，在 80 ℃旋转蒸馏，得到精制苯乙烯单体。

1.2　制备聚苯乙烯微球模板

称取 2 g 表面分散剂 PVP 和 0.125 g 的引发剂 AIBA，加入到 250 mL 三颈烧瓶中，按照表 1，向烧瓶中加入 100 mL 的一定醇水比的乙醇/水混合溶剂，室温下搅拌 30 min 后放入 70 ℃水浴中，向烧瓶中通入氮气，称取 10 g 苯乙烯单体，加入到烧瓶中，持续搅拌反应 24 h 后，停止反应，将制备好的 PS 微球离心洗涤 3 次，分散在无水乙醇中备用。表 1 为制备 PS 微球的试剂用量。

表 1　PS 微球的制备条件

Table 1　Preparation conditions of polystyrene (PS) microspheres

PS microspheres	*m*(St)/g	*m*(PVP)/g	*m*(AIBA)/g	*V*(ethanol)/mL	*V*(deionized water)/mL
PS-1	10.000	2.000	0.125	100	0
PS-2	10.000	2.000	0.125	80	20
PS-3	10.000	2.000	0.125	0	100

St is styrene; PVP is polyvinylpyrrolidone; AIBA is 2,2’-azobis[2-methylpropionamidine] dihydrochloride.

1.3　制备中空介孔二氧化硅微球

将 50 mL、含有干燥质量 5.0 g 的 PS 微球乙醇分散液和 1.0 g 的 CTAB 加入到 1 L 三颈烧瓶中，加入无水乙醇 250 mL、去离子水 25 mL，机械搅拌 30 min。按照表 2，加入一定量的饱和氨水，1 min 后滴加一定浓度的 TEOS 稀释液 50 mL，以 12 滴/min 的速率滴加到烧瓶中。保持搅拌反应 24 h 后，将制备的 PS@SiO_2 微球离心洗涤 3 次，在 60 ℃鼓风干燥箱中烘干 12 h，取出白色粉末样品。将粉末放入坩埚中，在马弗炉中以 10 ℃/min 的速率从室温升至 600 ℃，保温煅烧 2.5 h 后缓慢降至室温，得到中空介孔 SiO_2 微球粉末。表 2 为制备中空介孔 SiO_2 微球的具体试剂用量。

1.4　缓蚀剂 BTA 在中空 SiO_2 微球中的负载

将 2.0 g 制备的 SiO_2-3 微球分散在 200 g BTA 丙酮溶液中(质量分数为 10%)，放入密闭真空箱中，将真空箱气压降至 0.1 MPa 以下，静置 30 min 后取出 SiO_2 分散液，并离心分离出 BTA 负载 SiO_2 微球，放入 60 ℃烘箱中干燥 12 h。将上述步骤重复 3 次后得到的 BTA 负载 SiO_2 微球用丙酮洗涤去除残留在球壳表面的 BTA，干燥后得到负载 BTA 的中空介孔 SiO_2 微球(BTA@SiO_2)。

表 2 制备中空 SiO_2 的制备条件

Table 2 Preparation conditions of hollow SiO_2 microspheres using different amounts of ammonia

Hollow SiO_2	*m*(PS-1)/g	*m*(PS-2)/g	*m*(PS-3)/g	*V*(ammonia)/mL	*m*(TEOS)/g
SiO_2-1	5			12.5	5
SiO_2-2		5		12.5	5
SiO_2-3			5	12.5	10
SiO_2-3-A2			5	25.0	10
SiO_2-3-A3			5	37.5	10
SiO_2-3-A4			5	50.0	10
SiO_2-3-T2			5	12.5	15
SiO_2-3-T3			5	12.5	20

TEOS is tetraethylorthosilicate.

1.5 BTA@SiO_2 的缓释双电层的包覆

将 1.0 g 的 BTA@SiO_2 粉末分散到 20 mL 去离子水中后，立即滴加 3 mL 的 2 mg/mL 的 PEI 水溶液，搅拌 5 min 后离心分离，去除上清液后，加入 20 mL 的 PSS(2 mg/mL)氯化钠(0.5 mol/L)溶液，搅拌 5 min 后离心洗涤烘干。

1.6 缓释曲线测试

配制浓度分别为 0、1、2、4、8、15、20 μg/mL 的 BTA 水溶液，使用紫外可见分光光度计测量其在 265 nm 波长下的吸光度，绘制浓度–吸光度标准曲线。分别取 0.5 g 的 BTA@SiO_2 和 BTA@SiO_2/PEI/PSS 微球粉末，分散至 100 mL 去离子水中并搅拌，在 0、10、20、30、50、70、90、120、240 min 分别取 1 mL 溶液，滤芯过滤后使用分光光度计测量吸光度，配合标准曲线推算出溶液中 BTA 的浓度。

1.7 表征

用日立 SU8010 型扫描电子显微镜(加速电压 3 kV)和日本电子 1200 型透射电子显微镜观察表面形貌；用法国 Xenocs 公司的 SAXS/WAXS SYSTEM 小角 X 射线衍射仪(检测波长 0.151 48 nm)进行孔结构分析；用瑞士梅特勒同步热分析仪(升温速率为 10 ℃/min，测试范围为 0~900 ℃)进行热重分析；用美国 Quantachrome 公司的 Autosorb-1-c 表面积分析仪进行比表面积和孔结构分析；用英国 Malvern 公司的 Zetasizer Nano ZS90 型 Zeta 电位仪进行纳米颗粒表面电位分析；用北京普析通用 TU1810 型紫外可见分光光度计进行浓度测量。

2 结果与分析

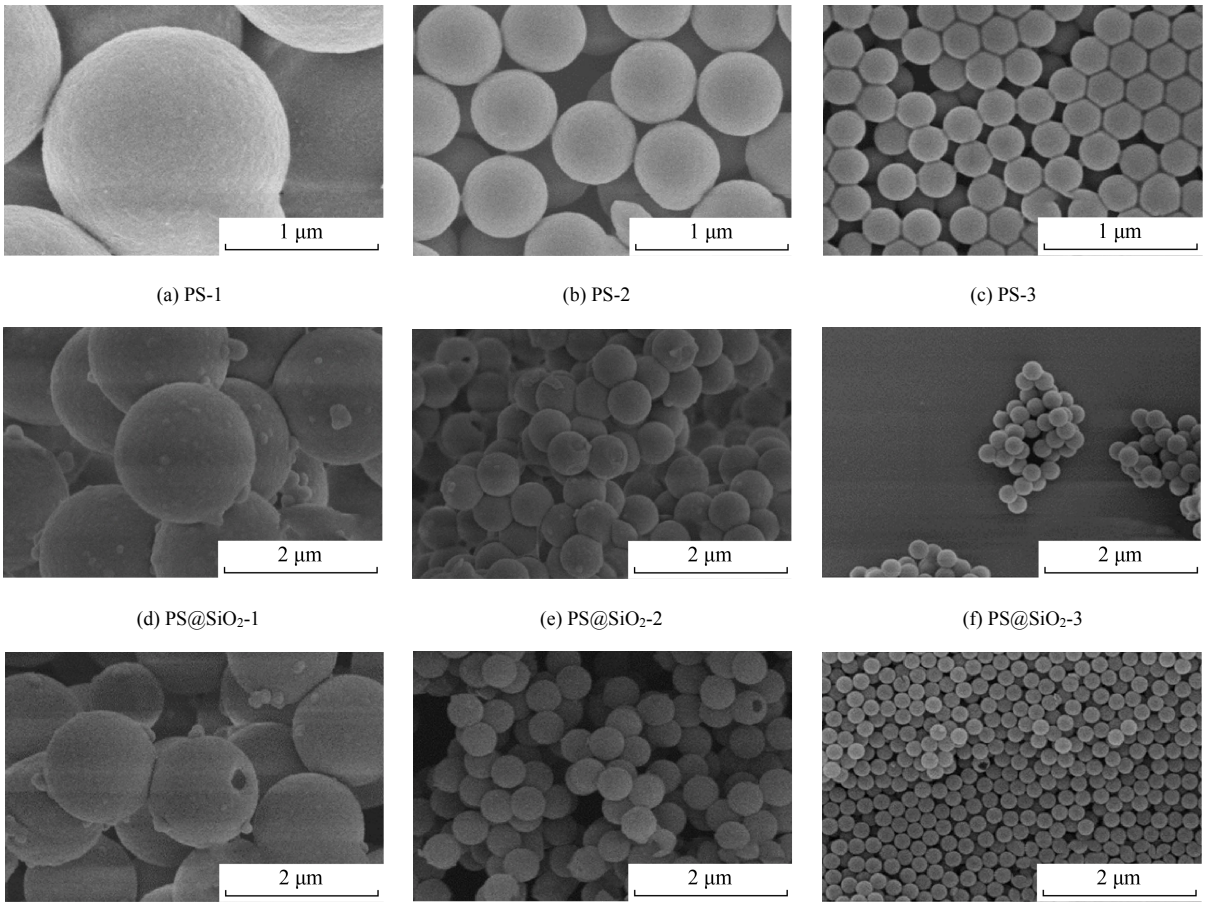
2.1 PS 模板微球制备

按表 1 制备得到 3 种不同尺寸的 PS 小球，考察醇水比的影响，结果如图 1a~图 1c 所示。从图 1a~图 1c 可见，采用纯乙醇为溶剂制备出的 PS 微球的平均粒径约为 1 500 nm，醇水体积比为 8:2 时制备出的 PS 微球的粒径约为 600 nm，纯水为溶剂制备出的 PS 微球的粒径约为 260 nm。由此可见溶剂中水的引入，可以显著地降低 PS 微球的粒径，其主要原因是水相体系可以加快苯乙烯聚合反应的进行，在反应初期形成更多的胶束，在苯乙烯单体量相同的情况下，分配到每个乳胶颗粒的苯乙烯单体减少，导致所形成的 PS 的粒径更小。扫描电镜微观分析中还可以看出在 3 种制备条件下，均可得到尺寸均一、表面光滑、边界清晰、颗粒排布规整的单分散 PS 微球样品；样品宏观上表现为稳定的白色乳浊液，有利于二氧化硅壳结构的包覆。

2.2 中空介孔二氧化硅制备

图 1d~图 1f 为 3 种 PS@SiO_2 微球 SEM 照片，从图 d~图 1f 可以看出，相比初始的 PS 微球模板，PS@SiO_2 微球的粒径尺寸都有所增大，平均粒径分别约为 1 700、650 和 290 nm，由此可判断 3 种 PS@SiO_2 微球的壁厚分别大约为 50、25 和 15 nm。图 1g~图 1i 为经过煅烧后的 3 种中空 SiO_2 微球的扫描电镜照片。从图 1g~图 1i 可见，经过 600 ℃热处理后的中空 SiO_2 微球的结构保持完整，中空结构明显可辨。但煅烧后的中空颗粒在尺寸上略小于 PS@SiO_2 微球，主要原因是在高温处理过程中孔道的塌陷导致壳结构进一步缩聚。

对煅烧前后的粒径约为 600 nm 的 SiO_2 微球，即试样 PS@SiO_2-2 和 SiO_2-2 进行 BET 比表面积测试和 BJH 孔径分布分析，结果如图 2 所示。由图 2 可见，中空 SiO_2-2 微球的滞后环明显大于 PS@SiO_2-2 微球，可判断模板的去除将中空结构以及介孔通道充分暴露，使孔容和比表面积都显著增大。从图 3 中的 BJH 孔径分布可以看出，中空 SiO_2-2 微球主要的孔结构为 2~4 nm 的介孔。



(a) PS-1　(b) PS-2　(c) PS-3

(d) PS@SiO_2-1　(e) PS@SiO_2-2　(f) PS@SiO_2-3

(g) SiO_2-1　(h) SiO_2-2　(i) SiO_2-3

图 1　三种不同粒径的 PS 模板及 SiO_2 微球的 SEM 照片

Fig. 1　SEM images of PS microshperes and SiO_2 microshperes with 3 different sizes

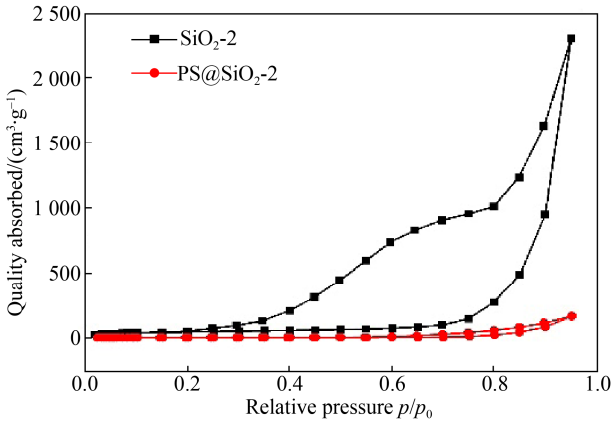


图 2　PS@SiO_2-2 及中空 SiO_2-2 微球的氮气吸附–脱附曲线

Fig. 2　Nitrogen adsorption–desorption isotherms of PS@SiO_2-2 and hollow SiO_2-2 microspheres

为进一步了解中空 SiO_2 微球外壳中的微孔及介孔结构，使用小角度 X 射线衍射谱(SAXS)对 2 种中空 SiO_2-2 和 SiO_2-3 微球进行了分析，如图 4 所示。从图 4 的 SAXS 谱中存在较为尖锐的衍射峰可知，2 种中空 SiO_2 微球外壳中的孔道结构都具有一定的有序度；SiO_2-2 和 SiO_2-3 微球的第 1 个衍射峰对应的角度分别为 0.8°和 1.2°，对应的介孔间距为 11.0 和 7.5 nm，说明中空 SiO_2-3 微球比中空 SiO_2-2 微球介孔孔道更为密集，孔间距更小。随后出现的强度

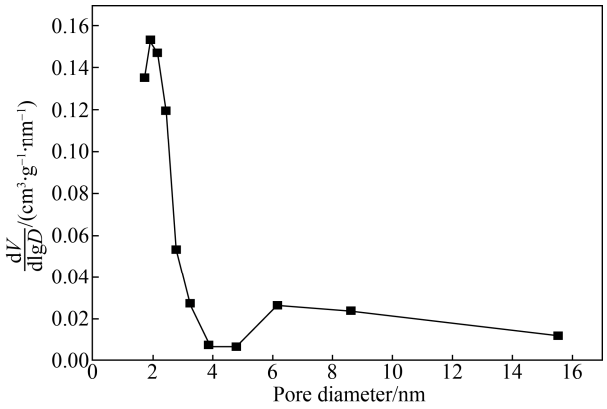


图 3　SiO_2-2 中空 SiO_2 微球的孔径分布曲线

Fig. 3　BJH pore size distribution of hollow SiO_2-2 microspheres

表 3 PS@SiO_2-2、中空 SiO_2-2 微球的比表面积、平均孔径、孔容对比

Table 3 Comparison of surface areas, pore radia, and pore volumes of PS@SiO_2-2 and hollow SiO_2-2 microspheres

Sample	Surface area/($m^2 \cdot g^{-1}$)	Pore radius/nm	Pore volume/($cm^3 \cdot g^{-1}$)
PS@SiO_2-2	5.87	6.2	0.303
SiO_2-2	162.67	8.7	4.308

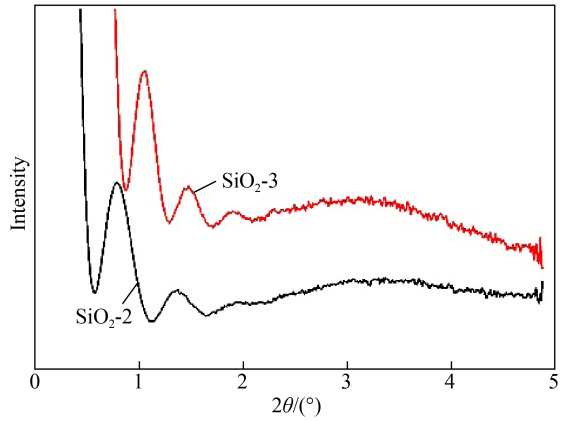


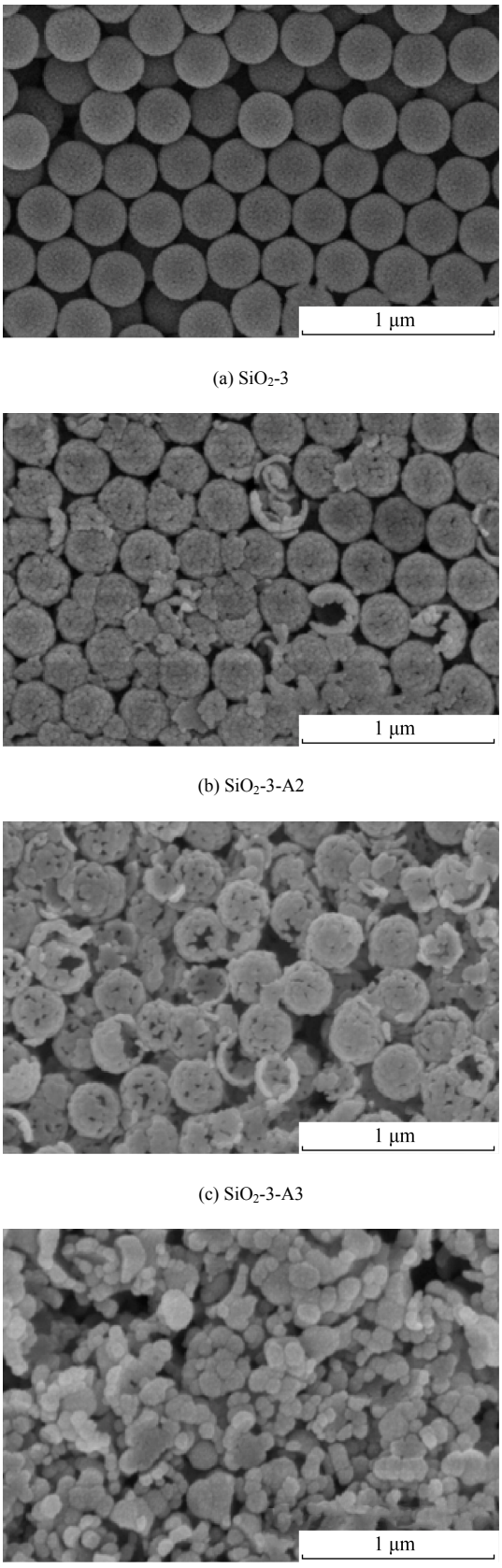
图 4 中空 SiO_2-2 和 SiO_2-3 微球的 SAXS 谱

Fig. 4 Small angle X-ray scattering (SAXS) spectra of hollow SiO_2-2 and SiO_2-3 microspheres

较低的衍射峰表明还存在次级介孔结构，第 2 个峰的衍射角度分别为 1.4°和 1.5°，对应的介孔间距分别为 3.2 和 2.9 nm。最后的馒头峰则表明介孔孔道结构长程上表现无序状态。

考察了催化剂用量对 SiO_2 微球形貌的影响。由图 5 可见，随着氨水滴加量的提高，合成出的 SiO_2 外壳表面颗粒化加重，粗糙度越来变大。当氨水用量较低时(SiO_2-3)，中空微球表面较为光滑，球壳完整无破损；当氨水的用量达到 50 mL 时(试样 SiO_2-3-A4)，由于水解速率过快，微球表面已无法形成完整的包覆结构，所有的微球都出现了破损。由此可知氨水最佳用量为 12.5 mL，即保证了形成介孔通道也保持了 SiO_2 外壳的完整性。SiO_2 的形成过程是 TEOS 水解聚合的过程，反应体系的 pH 值对 SiO_2 形成速率有着很大的影响，pH 值越高，水解的速率大于聚合的速率，生成的 SiO_2 更加颗粒化，而不是形成网络联结结构，导致 SiO_2 壳层更加粗糙。

进一步探究了 TEOS 用量对中空 SiO_2 球的球壳厚度的影响。分别用 PS：TEOS 质量比为 1:2、1:3、1:4 对 PS-3 微球进行包覆。由图 6 可见，中空 SiO_2 微球的壁厚随着 TEOS 用量增大而增厚，分别为 20、23 和 28 nm。



(a) SiO_2-3

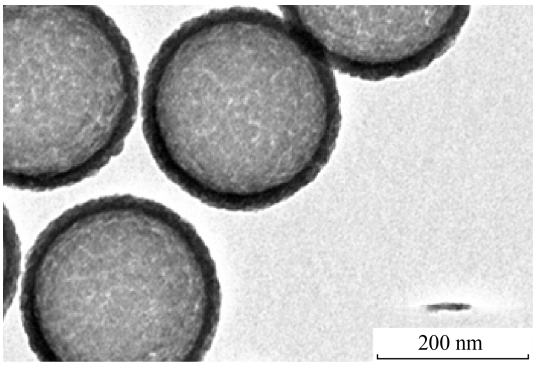
(b) SiO_2-3-A2

(c) SiO_2-3-A3

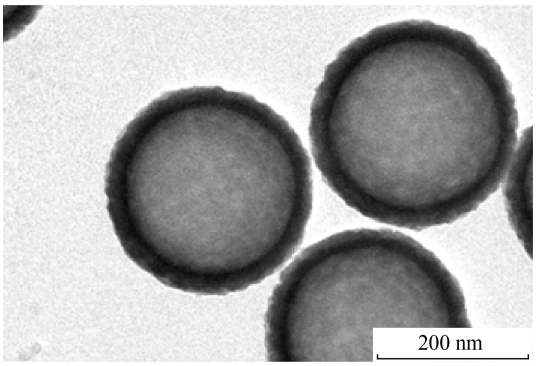
(d) SiO_2-3-A4

图 5 不同氨水量制备的中空 SiO_2 微球

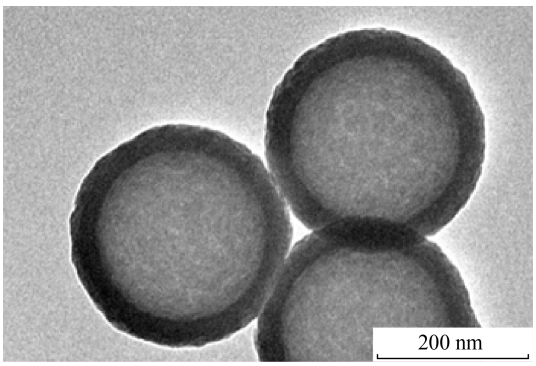
Fig. 5 Hollow SiO_2 microspheres prepared by different amounts of ammonia



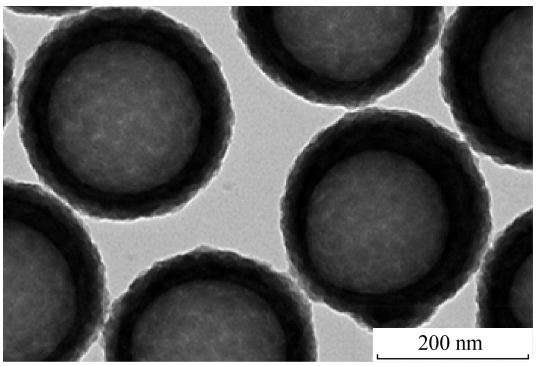
(a) SiO_2-3



(b) SiO_2-3-T2



(c) SiO_2-3-T3



(d) BTA@ SiO_2

图 6　使用不同比例的 PS 微球和 TEOS 制备的中空 SiO_2 微球的 TEM 照片

Fig. 6　SEM and TEM images of hollow SiO_2 microspheres prepared by different amounts of tetraethylorthosilicate (TEOS) and PS

2.3　BTA 的负载、双电层包覆及缓释性能

采用真空浸渍法将缓蚀剂苯并三氮唑(BTA)引入 SiO_2-3 中空微球，对 BTA@SiO_2 进行表面形貌和热重(TGA)分析，结果如图 6d 和图 7 所示。由图 6d 可见，大量 BTA 附着在中空二氧化硅微球内壁上。由图 7 可见，BTA@SiO_2 微球在 150~250 ℃有明显的质量损失，对应 BTA 的热分解温度范围。相比之下，未负载缓蚀剂的中空 SiO_2 球在此温度区间大约有 1%的质量损失，主要来自于在去除 PS 模板的煅烧过程中未完全去除的有机组分。通过质量损失曲线可以推算出 BTA 的负载量大约为 25%(质量分数)。相较于在介孔二氧化硅表面负载[23–25]和介孔孔道负 载[26]提升了 2 到 10 倍左右。

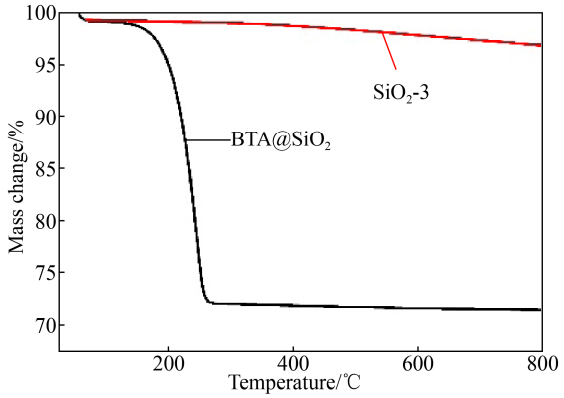


图 7　中空 SiO_2-3 及 BTA@SiO_2 微球的质量损失分析

Fig. 7　Thermogravimetric analysis of hollow SiO_2-3 and benzotriazole (BTA)@SiO_2 microspheres

在对缓蚀剂负载微球表面进行双电层包覆的过程中，由于二氧化硅表面带负电，带正电荷的聚乙烯亚胺(PEI)在静电相互作用下自动包覆在中空二氧化硅微球表面。同理在球壳表面再包覆一层带负电的聚苯乙烯磺酸(PSS)，形成双电层结构。由图 8 的 zeta 电位测试结果可知 BTA@SiO_2 微球的表面电位为–30.2 mV；当包覆完第 1 层 PEI 后，表面电位变为+32 mV；当包覆完第 2 层 PSS 后表面电位变为–32 mV。由此可证实 2 层聚合高分子层已经成功包覆在 BTA@SiO_2 的表面。

对双电层包覆的 BTA 负载 SiO_2 微球与未包覆的微球的 BTA 释放曲线进行比较，如图 9 所示。由图 9 可见，包覆双电层的 BTA@SiO_2/PEI/PSS 微球在 BTA 的释放量上明显小于没有包覆双电层的 BTA@SiO_2 微球，缓释前 6 个小时的释放速率降低了约 5 倍，说明 PEI/PSS 双电层包覆可以减缓中空二氧化硅微球中 BTA 缓蚀剂在水中的释放，起到了

缓释的作用。基于此，中空介孔二氧化硅微球结构作为重要的缓蚀剂载体，在下一阶段开发缓释自修复涂层体系中具有广泛的应用前景。

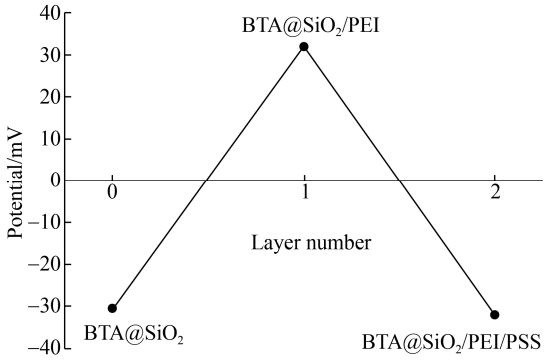


图 8 负载缓蚀剂的微球在水中自组装过程中的 Zeta 电位测试

Fig. 8 Zeta potential measurements of BTA-loaded microspheres during layer-by-layer assembly process in water

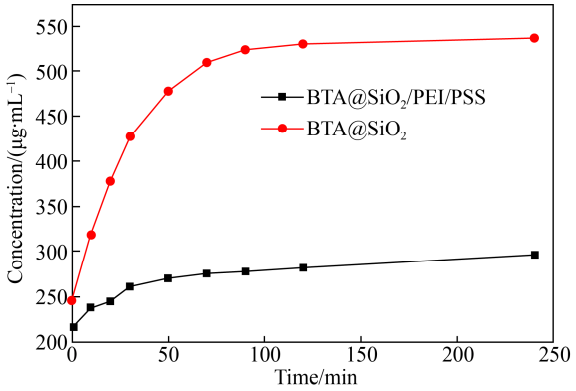


图 9 BTA@SiO_2/PEI/PSS 和 BTA@SiO_2 微球在水中 BTA 的释放曲线

Fig. 9 Release curves of BTA from BTA@SiO_2/PEI/PSS and BTA@SiO_2 microspheres in water

3 结论

1) 通过乳液聚合法并调节反应体系醇水体积比制备出了 3 种具有不同粒径尺寸的聚苯乙烯(PS)模板微球。分别以不同大小的 PS 微球为硬模板，利用溶胶–凝胶法合成制备出中空介孔二氧化硅微球。BET 比表面积及 BJH 孔径分布分析表明微球具有介孔结构。SAXS 测试表明小尺寸中空微球具有更小、更密集的介孔通道结构。

2) 通过调节制备参数可见，随着氨水用量的增加，形成的二氧化硅壳层的粗糙度越来越大；增加硅源 TEOS 的用量可制备出更大厚度的二氧化硅中空微球。

3) 对中空微球进行缓蚀剂负载和双电层包覆处理，得到 BTA 负载量约为 25%(质量分数)的微球样品。通过缓释实验发现双电层自组装结构将中空微球内缓蚀剂在水中的释放速率减小 5 倍左右。表明制备的缓蚀剂微球负载量更高的同时，缓释速率得到有效控制，能在长久有效的缓释自修复涂层体系中得到广泛应用。

参考文献:

[1] 何新快, 陈白珍, 张钦发. 缓蚀剂的研究现状与展望[J]. 材料保护, 2003, 36(8): 1–3.
HE Xinkuai, CHEN Baizhen, ZHANG Qinfa. Mater Prot (in Chinese), 2003, 36(8): 1–3.

[2] WEI H, WANG Y, JIANG G, et al. Advanced micro/nanocapsules for self-healing smart anticorrosion coatings[J]. J Mater Chem A, 2015, 3(2): 469–480.

[3] SHCHUKIN D G, ZHELUDKEVICH M, MÖHWALD H. Feedback active coatings based on incorporated nanocontainers[J]. J Mater Chem, 2006, 16(47): 4561–4566.

[4] SHCHUKIN D G, MÖHWALD H. Self-repairing coatings containing active nanoreservoirs[J]. Small, 2010, 3(6): 926–943.

[5] SHCHUKIN D G. Container-based multifunctional self-healing polymer coatings[J]. Polym Chem, 2013, 4(18): 4871–4877.

[6] HUANG Y, DENG L, JU P, et al. Triple-action self-healing protective coatings based on shape memory polymers containing dual-function microspheres[J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2018, 144: 74.

[7] GRIGORIEV D, SHCHUKINA E, SHCHUKIN D G. Nanocontainers for self-healing coatings[J]. Adv Mater Interfaces, 2017, 4(1): 1600318.

[8] XU J B, CAO Y Q, FANG L, et al. A one-step preparation of inhibitor-loaded silica nanocontainers for self-healing coatings[J]. Corr Sci, 2018, 140: 349–362.

[9] NJOKU D I, CUI M, XIAO H, et al. Understanding the anticorrosive protective mechanisms of modified epoxy coatings with improved barrier, active and self-healing functionalities: EIS and spectroscopic techniques[J]. Sci Rep, 2017, 7(1): 15597.

[10] MAIA F, YASAKAU K A, CARNEIRO J, et al. Corrosion protection of AA2024 by sol–gel coatings modified with MBT-loaded polyurea microcapsules[J]. Chem Eng J, 2016, 283: 1108–1117.

[11] SHCHUKIN D, MÖHWALD H. A coat of many functions[J]. Science, 2013, 341(6153): 1458–1459.

[12] SHCHUKIN D G, ZHELUDKEVICH M, YASAKAU K, et al. Layer-by-layer assembled nanocontainers for self-healing corrosion protection[J]. Adv Mater, 2006, 18(13): 1672.

[13] ZHELUDKEVICH M L, SHCHUKIN D G, YASAKAU K A, et al. Anticorrosion coatings with self-healing effect based on nanocontainers impregnated with corrosion inhibitor[J]. Chem Mater, 2007, 19(3): 402.

[14] SHCHUKIN D G, MÖHWALD H. Surface-engineered nanocontainers for entrapment of corrosion inhibitors[J]. Adv Funct Mater, 2007, 17(9): 1451.

[15] SKORB E V, FIX D, ANDREEVA D V, MÖHWALD H, et al. Surface-modified mesoporous SiO_2 containers for corrosion protection[J]. Adv Funct Mater, 2009, 19(15): 2373.

[16] WANG X, FENG J, BAI Y, et al. Properties and applications of hollow micro/nanostructures[J]. Chem Rev, 2016, 116(18): 10983.

[17] LUO G, CHEN W, JIA H, et al. An indicator-guided photo-controlled drug delivery system based on mesoporous silica/gold nanocomposites[J]. Nano Res, 2015, 8(6): 1893.

[18] ZHANG Y, ANG C Y, LI M, et al. Polymer-coated hollow mesoporous silica nanoparticles for triple-responsive drug delivery[J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2015, 7(32): 18179.

[19] 鲍艳, 时春华, 马建中. 中空 SiO_2 微球的制备及其对水性聚氨酯涂膜透水汽性能的影响[J]. 硅酸盐学报, 2015, 43(1): 35–41.
BAO Yan, SHI Chunhua, MA Jianzhong. J Chin Ceram Soc, 2015, 43(1): 35–41.

[20] CAI W, GENTLE I R, LU G Q, et al. Mesoporous silica templated biolabels with releasable fluorophores for immunoassays[J]. Anal Chem, 2008, 80(14): 5401.

[21] 段国伟, 谢李昭, 赵驰, 等. 聚合物模板微球表面电性对中空二氧化硅微球形貌的影响[J]. 高分子学报, 2017(5): 785.
DUAN Guowei, XIE Lizhao, ZHAO Chi, et al. Acta Polym Sin (in Chinese), 2017(5): 785.

[22] 桂万元, 王文谦, 焦翔宇, 等. 基于中空介孔二氧化硅小球的 pH 响应性控制释放系统[J]. 中国科学: 化学, 2015, 45(7): 703.
GUI Wanyuan, WANG Wenqian, JIAO Xiangyu, et al. Sci Sin Chim (in Chinese), 2015, 45(7): 703.

[23] SINGH H K, YEOLE K V, MHASKE S T. Synthesis and characterization of layer-by-layer assembled magnesium zinc molybdate nanocontainer for anticorrosive application[J]. Chem Eng J, 2016, 295: 414–426.

[24] FENG Y, CHENG Y F. An intelligent coating doped with inhibitor-encapsulated nanocontainers for corrosion protection of pipeline steel[J]. Chem Eng J, 2017, 315: 537–551.

[25] SKORB E V, FIX D, ANDREE D V, et al. Surface-modified mesoporous SiO_2 containers for corrosion protection[J]. Adv Funct Mater, 2009, 19(15): 2373–2379.

[26] FALCÓN J M, OTUBO L M, AOKI I V. Highly ordered mesoporous silica loaded with dodecylamine for smart anticorrosion coatings[J]. Surf Coat Technol, 2016, 303: 319–329.