文章编号:1000-4092(2021)03-529-07

pH响应型可降解纳米容器的制备及防腐性能*

刘冬梅[1,2],石鑫[1,2],杨康[1,2],魏晓静[1,2],贾犇[3],王文栋[3]

(1. 中国石油化工股份有限公司西北油田分公司工程技术研究院,新疆 乌鲁木齐830011;2. 中国石油化工集团公司碳酸盐岩缝洞型油藏提高采收率重点实验室,新疆 乌鲁木齐830011;3. 中国石油大学(华东)材料科学与工程学院,山东 青岛266580)

摘要:为了合成快速响应的纳米容器,实现缓蚀剂靶向释放,更好地解决油气田管道金属进一步腐蚀的状况,采用修饰的Stöber法,改变无机和有机硅源的摩尔比合成了不同亚胺嵌入的有机硅纳米颗粒(S-SNPs)并负载缓蚀剂MBT得到了智能缓蚀剂MBT@S-SNPs,并研究其智能防腐性能。研究结果表明,S-SNPs在中性环境下稳定,而在酸性环境下发生降解,从而可以实现对缓蚀剂的控释。另外,电化学测试结果表明含有智能缓蚀剂腐蚀试样的阻抗值为空白试样的5倍,有效缓解了腐蚀的发生。S-SNPs的响应降解以及与缓蚀剂之间的相互作用实现了缓蚀剂的高效负载(16%)和pH响应释放。S-SNPs可响应腐蚀引起的pH变化,在腐蚀的靶向修复方面具有广阔应用前景。图25参10

关键词:有机硅纳米容器;响应降解;控制释放;智能防腐

中图分类号:TE988:TE39 **文献标识码**:A **DOI**: 10.19346/j.cnki.1000-4092.2021.03.027

0 前言

油气田管道腐蚀会造成财产损失、危害人员健康。涂层材料目前被广泛应用于智能防腐中,但是直接在涂层材料中添加缓蚀剂会影响涂层的力学性能,减弱与金属的结合力,所以将缓蚀剂封装在纳米容器中再加入涂层中,可以解决上述问题,同时响应型纳米容器又能根据外界环境精准释放缓蚀剂,提高缓蚀效率,降低成本。纳米介孔二氧化硅被认为是智能防腐领域缓蚀剂输送系统中最有前景的无机纳米容器之一[1-2]。纳米介孔二氧化硅的比表面积较大,且中空结构的多孔二氧化硅具有密度小、空腔能够装载有机物或无机物分子等特点,通过修饰表面分子能够使其实现智能释放。这使得多孔二氧化硅在防腐蚀中具有重要的应用。在防腐蚀涂层添加铬酸盐对环境损害较大且成本偏高[3-4],而用介孔有机二氧化硅负载缓蚀剂添加到涂层中,按要求进行释放,是当代高效、节约、智能防腐蚀的不二之选[5-6]。

Stöber法是获得单分散二氧化硅颗粒的有效手段,本文在该方法基础上利用对苯二甲醛(TPAL)及氨基丙基三乙氧基硅烷(APTES)制备亚胺基桥联硅烷前体(S-SP),然后通过去模板法合成多孔亚胺基有机硅纳米粒子(S-SNPs),最后由作为载体的S-SNPs和作为目标装载物的2-巯基苯并噻唑(MBT)组成复合纳米粒子MBT@S-SNPs。通过将MBT@S-SNPs分别在不同pH溶液中进行释放研究了其响应性能,并将作为智能纳米容器的MBT@S-SNPs均匀地分散在腐蚀环境中,通过电化学测试方法研究了复合纳米粒子的防腐蚀性能。

1 实验部分

1.1 材料与仪器

氨基丙基三乙氧基硅烷(APTES),分析纯,含量≥99.0%;原硅酸四乙酯(TEOS),分析纯,含量>98%;对苯二甲醛(TPAL),试剂级,含量98%;十六

* 收稿日期:2020-06-15;修回日期:2021-01-12。
作者简介:刘冬梅(1986—),女,工程师,陕西科技大学有机化学硕士(2011),从事于油气田腐蚀与防护工作,通讯地址:830011乌鲁木齐市新市区长春南路466号中石化西北石油科研生产园区工程技术研究院B406,电话:0991-3161103,E-mail:liudm.xbsj@sinopec.com。

烷基三甲基溴化铵(CTAB),含量99%;无水硫酸钠,含量99%;氢氧化钠:分析纯(96%);硝酸铵-15N2:分析纯(98.5%);磷酸二氢钾:分析纯(99.5%);2-巯基苯并噻唑(MBT);以上药剂均购自阿拉丁试剂公司。乙醇,分析纯(含量>99.8%);邻苯二甲酸氢钾:分析纯(含量≥99.5%);氯化钠:分析纯,99.5%;磷酸氢二钠:分析纯(含量≥99%);氯化钾,分析纯(含量99.5%);以上药剂购自国药公司。实验用水为去离子水(18.2 MΩ/cm);氘代氯仿($CDCl_3$),分析纯(含量99.0%),日本纯正化学株式会社;盐酸,分析纯(含量35%),韩国Duksan公司。

GX 2000傅里叶变换红外光谱仪,美国Perkin-Elmer公司;JEOL JSM 7500F型透射电子显微镜,日本Hitachi公司;TA-Q2000热重分析仪,美国TA公司;Universal 320离心机,德国Hettich公司;Branson 2510型数控超声波清洗机,美国Branson公司;ASAP 2020型氮气吸附与脱吸附分析仪,美国Micrometrics公司;UV-3900型紫外可见光谱仪,日本Hitachi公司;Reference 600型电化学工作站,美国Gamry公司。

1.2 S-SNPs纳米容器的制备

1.2.1 前驱体S–SP的合成

首先向三颈圆底烧瓶中加入2.68 g的对苯二甲醛(TPAL),抽真空20 min后通入氮气,重复3次;再加入11 mL的乙醇,搅拌并升温至80 ℃,加入0.938 mL的氨基丙基三乙氧基硅烷(APTES)后再搅拌反应2 h。加入适量的无水硫酸钠,使其不含水分并快速过滤,自然冷却后,在低压下蒸发收集溶剂得到前驱体S-SP并在氩气环境下保存。

1.2.2 纳米容器S-SNPs的合成

为了合成S-SNPs,探究不同TEOS/S-SP物质的量比($R_{T/S}$)对S-SNPs的多孔结构及纳米颗粒尺寸的影响[7-8],将反应前体的总量定量为5.0 mmol,分别进行了$R_{T/S}$比为8.0,6.0,5.0,4.0,2.0,1.0的产物合成实验,所有水解反应均在与下列相同的条件下进行。在下列的反应中,选择$R_{T/S}$为5.0,以说明S-SNPs的合成路线(见图1)。将0.20 g的CTAB、100 mL的去离子水和0.70 mL的2.0 mol/L的NaOH溶液并在70 ℃下反应1 h;随后,将反应温度升至80 ℃,将4.16 mmol的TEOS(0.864 g)和0.84 mmol的S-SP(0.46 g)混合后逐滴加入烧瓶中,搅拌反应4 h后结束。将溶液冷却至室温,通过离心收集白色产物,并使用水和乙醇反复洗涤数次,获得CTAB填充的S-SNPs(CTAB@S-SNPs),然后在6.0 g/L NH_4NO_3/乙醇溶液中回流除去模板CTAB,收集产物并再次洗涤几次,干燥后得到黄色产物(S-SNPs)。

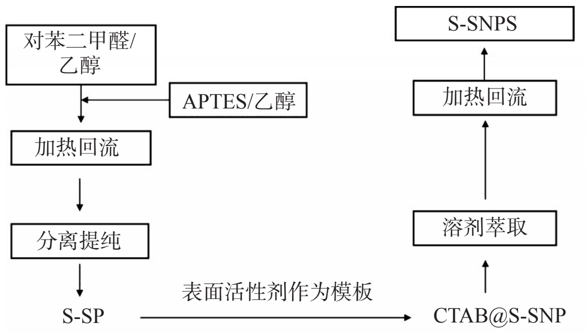

图1 S-SP的合成及S-SNPs的制备

1.3 产物的结构表征

将5 mg(约0.05 mL)前驱体S-SP样品加入0.6 mL $CDCl_3$(氘代氯仿)中,待混合均匀且溶液澄清透明后利用移液枪溶液移入核磁样品管中,进行^{1}H-NMR分析。采用同样的方法对产物S-SNPs进行^{1}H-NMR分析。

选取直径为3 mm的高质量微栅网,将膜面朝上轻置于白色滤纸上,将S-SNPs颗粒研磨为细粉,取适量粉末和乙醇混合后进行超声震荡,待溶液无色透明时将溶液均匀地滴于微栅网上进行TEM观测。

将适量的S-SNPs真空干燥至恒定质量,然后采用溴化钾压片法制样,进行红外光谱扫描分析,分辨率2 cm^{-1},波长扫描范围500～4000 cm^{-1}。

将5～10 mg的S-SNPs粉末平铺于陶瓷坩埚中,将陶瓷坩埚放入热天平上,通入0.03～0.05 MPa氮气,设置升温速率为10 ℃/min及起始温度后进行热重分析。

1.4 MBT负载试验

利用真空浸渍法负载缓蚀剂。具体地,首先采用超声仪将MBT溶于乙醇当中,然后将饱和MBT的乙醇混合溶液注入含有0.1 g预脱气的S-SNPs的双颈烧瓶中,再将胶体溶液在20 ℃下搅拌24 h后结束。通过离心分离收集产物,最后用去离子水洗涤数次,在60 ℃下真空干燥。MBT负载率由未负载MBT失重量与负载后失重量相减计算而得。

1.5 降解、释放及防腐实验

1.5.1 降解实验

取少量负载MBT的S-SNPs粉末置于透析袋中,然后置于pH值为7.4和4.0的缓冲液中,在静置0、2、8、12和24 h后分别取样,利用TEM观察纳米颗粒的降解情况。

1.5.2 释放实验

称取5 mg负载MBT的S-SNPs纳米颗粒粉末置于透析袋内,置于存有缓冲液的玻璃反应皿中,每隔1 h取3 mL体系溶液并向反应皿中添加相同量的新缓冲液,每隔24 h更换不同pH值的缓冲液,使用紫外分光光度计测定缓冲溶液中MBT浓度[9]。实验中初始释放溶液体积为20 mL,首次取出3 mL后,测得取出溶液中的MBT浓度为c_1(g/mL),则MBT@S-SNPs在第1小时的释放量为$20c_1$。添加新的缓冲液后释放溶液体积恢复为20 mL,再次取出3 mL后,测得取出溶液中的MBT浓度为c_2(g/mL),则MBT@S-SNPs在前2个小时的释放量为$3c_1+20c_2$。同理,第n次取出3 mL溶液后,前n小时的释放量为$3(c_1+c_2+\cdots+c_{n-1})+20c_n$,由MBT@S-SNPs的释放量与负载量之比计算得到MBT@S-SNPs在缓冲溶液中的释放率。

1.5.3 智能防腐蚀实验

首先配制30 mL的3.5% NaCl溶液作为腐蚀环境体系,加入0.12 g MBT@S-SNPs粉末,设置同种浓度的实验对照组,在新的腐蚀环境体系中不加MBT@S-SNPs。经过文献查阅选取用1 cm × 1 cm的H70型铜片作为腐蚀试样并在电化学工作站中作为工作电极,设置合适的扫面频率范围,并在不同时间条件下对两种腐蚀环境体系进行电化学阻抗谱(EIS)测量,通过Bode图和Nyquist图分析阻抗的变化,进而评价新型智能纳米容器的防腐蚀性能[10]。

2 结果与讨论

2.1 S-SNPs的结构分析

2.1.1 前驱体的^{1}H-NMR分析

前驱体S-SP的^{1}H-NMR谱图如图2所示。在图2可以看到,谱图存在7个明显的峰,结合文献资料和数据分析,确定7条峰分别归属为:8.29 (2 H, s, C=N),7.76 (4H, s, H 芳香族), 3.84 (12H, Quadr-, 8.3, —OCH_2CH_3), 3.63 (4H, t, 3.6, CH_2—CHQN), 1.82 (4 H, m, —$CH_2CH_2CH_2$—), 1.23 (18 H, t, 1.2, —OCH_2CH_3), 0.66 (4 H, m, —CH_2Si)。^{1}H-NMR分析表明所合成的前驱体S-SP结构中含有苯环和C=N双键,通过与预期产物结构的对比,证实前驱体的合成是成功的。

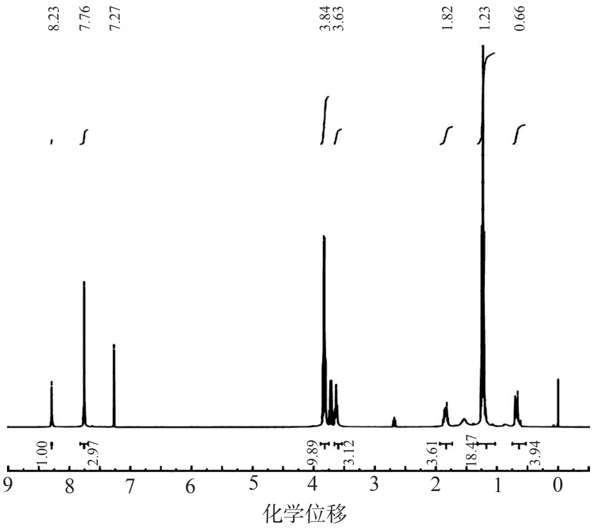

图2 前驱体S-SP的^{1}H-NMR谱图

2.1.2 S-SNPs的TEM分析

S-SNPs的透射电子显微镜(TEM)图像如图3所示。TEOS与S-SP的比例($R_{T/S}$)为8.0、6.0、5.0、4.0和2.0时所得到的S-SNPs均呈现均匀的球形结构,且随着$R_{T/S}$的增大,所生成的S-SNPs的尺寸逐渐增大。此外,由TEM图像可看出S-SNPs具有介孔结构。选取$R_{T/S}$=5.0时所生成的S-SNPs为代表试样进行后续实验,经过对比分析,若S-SP前驱体用量过少将导致形成的介孔二氧化硅尺寸过大,因过多的TEOS和CTAB形成大量无前驱体的胶束。在产物的合成过程中TEOS与S-SP的混合液的聚集会导

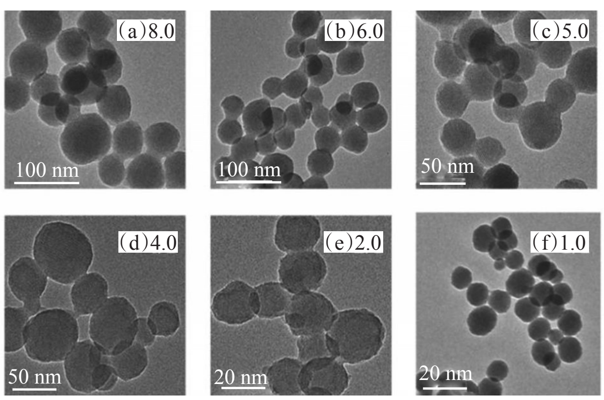

图3 不同$R_{T/S}$条件下生成的S-SNPs的TEM图

致CTAB无法为硅源添加模板，所以在合成实验中必须要向CTAB体系中缓慢滴加TEOS与S-SP的混合液。

2.1.3 S-SNPs纳米颗粒的¹H-NMR分析

为了检验和验证采用亚胺基嵌入二氧化硅制备S-SNPs纳米颗粒的成分组成和结构性质，并判断是否存在杂质或其他多余的结构对目标产物产生影响。通过产物的固态核磁共振对其化学微环境和组成进行了表征，验证了其潜在的缓蚀剂负载和响应释放功能。图4为S-SNPs的核磁共振谱图。

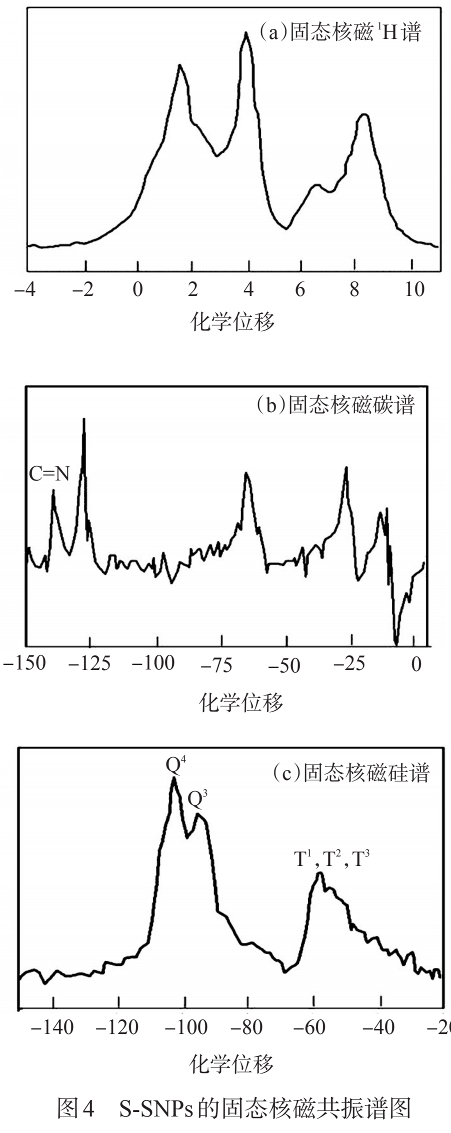

图4 S-SNPs的固态核磁共振谱图

图4(a)中化学位移为8处为亚胺基基团中C=N的信号，图4(b)中−138处的共振峰是亚胺基基团中C=N的信号，由此证明了亚胺基的引入。在S-SNPs的Si MAS核磁共振谱图中显示了两种硅化学环境，在−66、−62时的信号可以分别分配给有机二氧化硅中的T^2和T^3[T^n =RSi(OSi)$_n$(OH)$_{3-n}$，n=1～3]共振，这证实了有机二氧化硅骨架的形成。在−101和−110处也观察到了Q^3和Q^4[Q^n=Si(OSi)$_n$(OH)$_{4-n}$，n=2～4]在无机硅中的共振，这表明—Si—O—Si—网络高度浓缩，具有良好的稳定性。综合3种核磁共振谱的信息，可以推断成功合成了S-SNPs纳米颗粒。

2.1.4 S-SNPs的红外光谱分析

图5为S-SNPs的红外谱图。其中，在1157 cm^{-1}和1400 cm^{-1}处为Si—C和苯环上的C—H的振动吸收峰，这表明苯基被引入S—SNPs的框架中；同时，在1640 cm^{-1}处出现的C=N键振动吸收峰和在794 cm^{-1}处出现的苯基振动吸收峰证明了S—SNPs中亚胺基的存在；在1068、968和802 cm^{-1}处出现的吸收带主要归因于SiO_2的伸缩和弯曲振动，在2800～3025 cm^{-1}处的吸收峰与S-SNPs中的亚甲基的伸缩振动有关。此外，并没有发现CTAB的特征吸收峰，这表明通过硝酸铵溶液去除表面活性剂模板后，介孔中模板剂被完全去除。以上红外光谱结果结合核磁共振谱图分析验证了S-SNPs纳米颗粒的成功合成。

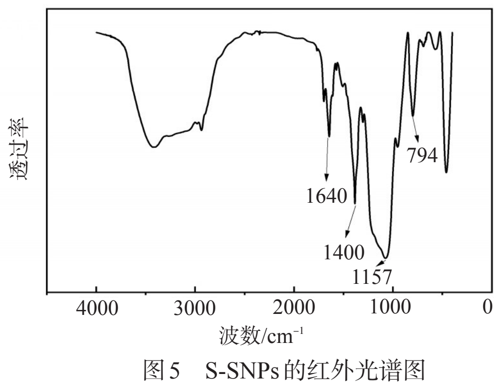

图5 S-SNPs的红外光谱图

2.1.5 热重分析

负载MBT前和负载MBT后S-SNPs的热重曲线见图6。在热重实验结束时，负载缓蚀剂MBT的S-SNPs的失重率约为48%；而未负载的S-SNPs的失重率约为32%。缓蚀剂MBT在200～300 ℃之间释放，所以负载MBT后S-SNPs和负载MBT前S-SNPs的失重率之差即为负载的缓释剂量，即S-SNPs的负载量约为16%，同时也从侧面证明了缓蚀剂MBT可以在S-SNPs中进行负载。根据图像的变化还可以看出在200～600 ℃之间，样品失重速率

较快,这归因于S-SNPs中部分弱键的断裂,如—CH_2—、—CH_3、C=N等,其中C=N的断裂时S-SNPs中所负载的MBT得到释放,脱除非C原子,剩余C,Si骨架。

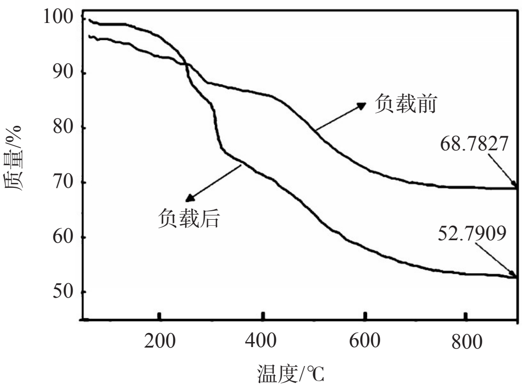

图6　负载MBT前后S-SNPs的热重分析

2.2　S-SNPs的降解与释放情况

负载MBT的S-SNPs纳米颗粒在pH=7.4和4.0的缓冲液中静置不同时间后的透射电镜照片见图7和图8。可以看出,在pH=4.0的条件下,纳米颗粒在12 h内降解完毕,而在pH=7.4的条件下,纳米颗粒静置24 h后未发生变化,证明了S-SNPs的降解条件为酸性。

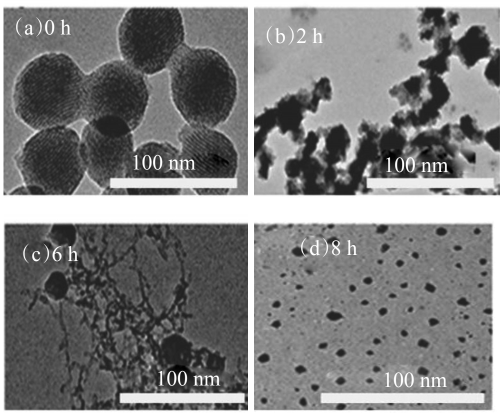

图7　S-SNPs在pH值4的缓冲溶液中静置不同时间后的TEM照片

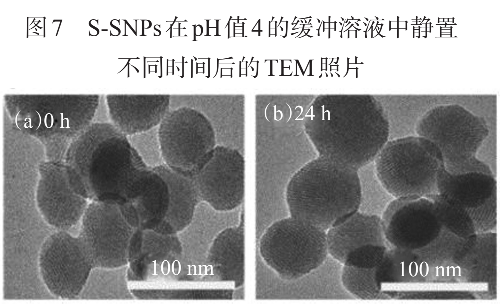

图8　S-SNPs在pH值7.4的缓冲溶液中静置24 h后的TEM照片

负载MBT的S-SNPs纳米颗粒在pH值为4.0的缓冲液中静置不同时间后的紫外-可见光谱如图9所示,利用电感耦合等离子体质谱测定硅元素浓度,结果如图10所示。在pH值为4.0的条件下,紫外-可见光谱中300 nm处为C=N键的特征峰,该峰的强度随静置时间的延长而减弱,说明其中的C=N键数量逐渐减少,证明S-SNPs在酸性环境中随着时间的延长而发生降解。由电感耦合等离子体质谱(图10)可以看出,随着静置时间的延长,体系内硅元素浓度逐渐增大,8 h后硅元素浓度基本不再变化。由此推断,当S-SNPs纳米颗粒发生降解时,纳米颗粒结构被破坏而使得硅元素大量析出,导致体系内硅元素浓度增大,8 h后硅元素浓度基本不再变化是由于S-SNPs纳米颗粒基本降解完全,配合TEM观察8 h后的降解过程发现体系内已无明显物质,体系整体呈纯净、透明状。

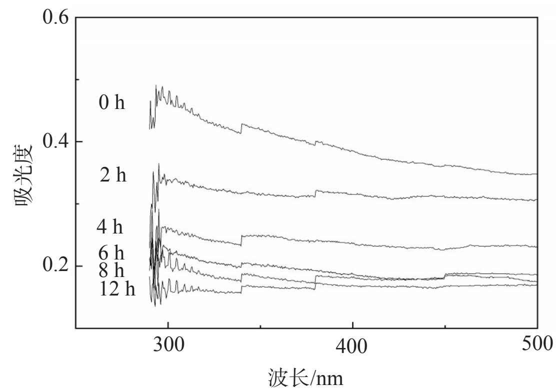

图9　S-SNPs在pH=4.0的缓冲液中静置不同时间后的紫外-可见光谱图

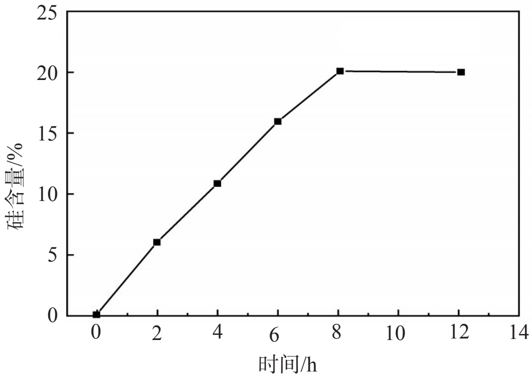

图10　S-SNPs的电感耦合等离子质谱(Si)图

为了得到S-SNPs释放效果最好的环境体系,在原实验的基础上调整缓冲液pH值为3.0,实验方法同上。显然,在pH=3.0时,MBT的释放量和释放率

高于pH=4.0时且远高于pH=7.4时。缓蚀剂的负载与封装主要是由于缓蚀剂与S-SNPs骨架中苯基的π–π相互作用。而通过紫外光谱可以看出亚胺基在酸性条件下极易发生水解。当亚胺基基团断裂时，框架中所含有的缓蚀剂分子便会析出。随着时间的延长，S-SNPs的降解也逐步增大，导致缓蚀剂的释放速率上升。随着pH值的降低，亚胺基水解速率加快，同时由于苯基骨架与缓蚀剂相互作用所吸附的缓蚀剂也开始逐步释放，所以其释放速率进一步增大。因此，可以得出结论，缓蚀剂从骨架逸出到释放介质的可能性主要取决于pH值。而通过释放率与时间的关系图也可以看出随着环境pH值的降低，释放率不断上升，所以S-SNPs纳米容器的最佳腐蚀响应环境为酸性。

芳香族与缓蚀剂分子间的超分子π–π的堆积和S-SNPs的苯基桥联骨架，以MBT为负载物。图11所示的MBT@S-SNPs释放曲线表明，堆积在S-SNPs上的MBT在中性环境下保持稳定，24 h后的释放率约为10%；而在pH=4.0和pH=3.0的缓冲溶液依次再释放24 h后，MBT的释放率分别达到50%和82%。整个释放实验中，纳米容器与有限释放介质之间的浓度梯度逐渐减小，最终达到平衡。

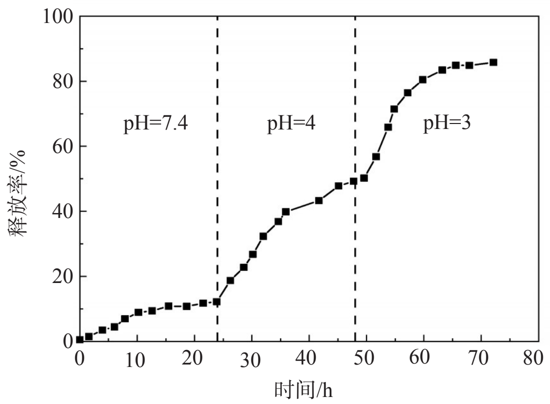

图11 S-SNPs相同时间内不同pH条件下的降解对比

2.3 电化学交流阻抗分析

图12为Cu片分别在空白对照组及分别含有MBT@S-SNPs和MBT的3.5% NaCl溶液中浸泡120 h后的Nyquist及Bode图。可以看出Cu片在添加MBT@S-SNPs的溶液环境中的阻抗约为另外两组的5倍，说明Cu片在MBT@S-SNPs体系中的腐蚀倾向被极大程度减缓。图13为铜片在不同溶液环境内的最大阻抗值变化图，由图13可见，铜片在加入MBT@S-SNPs的溶液中的阻抗先急剧增大而后又降低，最后随着时间的延长逐渐趋于一个稳定值。这说明在发生腐蚀时，MBT被大量响应释放，然后随着负载MBT纳米容器量的减小和腐蚀抑制行为的增大，MBT的释放量又逐渐减少。而铜片在直接加入MBT的溶液中，随着MBT的加入环境阻抗值开始上升，约4 h时阻抗达到最大，随后在环境中MBT被大量浪费导致其阻抗降低，在24 h之后阻抗趋于一个稳定值。而未加入MBT@S-SNPs的空

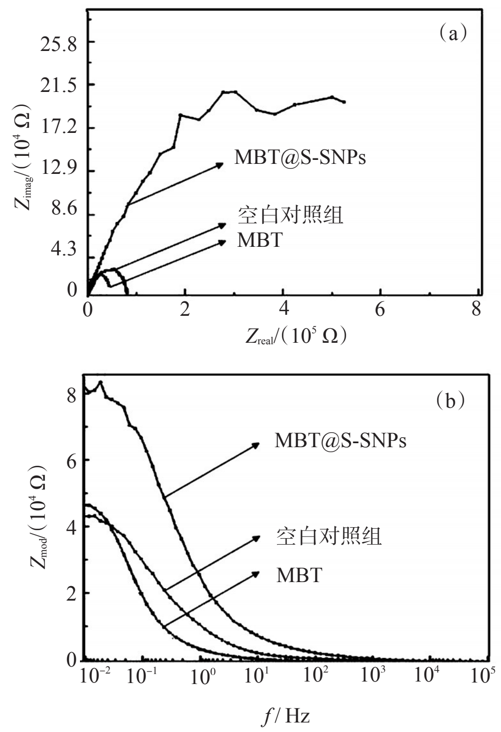

图12 Cu片分别在空白对照组以及含有MBT@S-SNPs和MBT的3.5%NaCl溶液中浸泡120 h后的Nyquist(a)及Bode(b)图

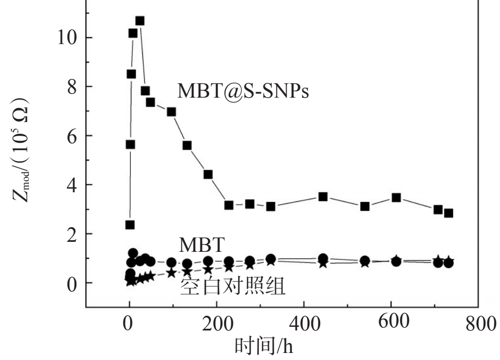

图13 不同溶液中阻抗变化与时间的关系

白对照组其阻抗基本不发生变化。铜片在MBT@S-SNPs的体系中存在较大的阻抗,使腐蚀倾向降低,证明该智能缓蚀剂能够很好地在腐蚀发生时进行响应释放,其防腐蚀性能良好。

3 结论

首先通过溶胶-凝胶法制备pH响应型可降解的新型有机硅纳米粒子,再以CTAB为模板,在不同的TEOS与S-SP硅源比例的情况下,以MBT为负载物,得到了一种能够在特定pH条件下进行智能腐蚀防护的MBT@S-SNPs新型纳米容器。在酸性条件下,S-SNPs纳米颗粒产生降解,中性条件下保持稳定。吸附后的复合粒子由于pH环境的因素实现MBT的释放。MBT@S-SNPs通过其高效的响应控制释放作用实现了对金属基体的智能防腐。

参考文献:

［1］ 孙霜青,胡松青,李春玲,等.介孔二氧化硅制备和pH响应型纳米容器应用综合研究型实验［J］.实验技术与管理,2019,36(1):75–79.

［2］ 王超,杨子明,周闯,等.智能化二氧化硅纳米控释肥设计与控释机理研究［J］.广东化工,2018,45(21):138–140.

［3］ 陈锦虹,卢锦堂,许乔瑜.镀锌层无铬钝化研究的进展［J］.腐蚀科学与防护技术,2003,15(5):277–281.

［4］ 姜琴,李伟华,侯保荣,等.镀锌板无铬钝化技术进展［J］.腐蚀与防护,2013,34(2):101–106.

［5］ 李岚,钱勇,杨东杰,等.纳米木质素/二氧化硅基微胶囊的制备及在自愈合涂层中的应用［J］.高等学校化学学报,2019,40(6):1293–1300.

［6］ 张培,左禹,周振.纳米二氧化硅对铝合金表面环氧涂层耐蚀性能的影响［J］.腐蚀与防护,2018,39(10):60–65.

［7］ LEI Juying, YANG Lingang, LU Deli, et al. Carbon dot-incorporated PMO nanoparticles as versatile platforms for the design of ratiometric sensors, multichannel traceable drug delivery vehicles, and efficient photocatalysts［J］. Adv Optical Mater, 2015, 3(1): 57–63.

［8］ 王鑫,谭丽丽,杨英威.金粒子包封介孔二氧化硅杂化载药控释体系［J］.化学学报,2016,74(4):8–16.

［9］ GUO Wanping, WANG Jing, LEE S-J, et al. A general pH-responsive supramolecular nanovalve based on mesoporous organosilica hollow nanospheres［J］. Chem A Europ J, 2010, 16(29): 8641–8646.

［10］ CHENG Meng, LI Fengting, WANG Zhikun, et al. New valve-free organosilica nanocontainer for active anticorrosion of polymer coatings［J］. Compos B Eng, 2021: 109185.

Preparation and Anti-corrosion Properties of pH-responsive Degradable Nanocontainers

LIU Dongmei[1,2], SHI Xin[1,2], YANG Kang[1,2], WEI Xiaojing[1,2], JIA Ben[3], WANG Wendong[3]

(*1. Research Institute of Engineering Technology, Northwest Oilfield Branch Company, Sinopec, Urumqi, Xinjiang 830011, P R of China; 2. Key Laboratory of Enhanced Oil Recovery in Carbonate Fractured-vuggy Reservoirs, Sinopec, Urumqi, Xinjiang 830011, P R of China; 3. School of Materials Science and Engineering, China University of Petroleum (East China), Qingdao, Shandong 266580, P R of China*)

Abstract: In order to achieve targeted release of corrosion inhibitors, and solve the situation of further corrosion of oil and gas pipeline metals, a rapidly responding container was synthesized by modified Stober method. Organic silicon nanoparticles (S-SNPs) embedded with different imines were synthesized by changing the mole ratio of inorganic and organic silicon sources and loaded with MBT to obtain the intelligent corrosion inhibitor MBT@S-SNPs, and its intelligent anticorrosion performance was studied. The results showed that S-SNPs was stable in a neutral environment, but would degrade in an acidic environment, which could achieve a controlled release of corrosion inhibitor. In addition, the impedance of the corrosion sample containing MBT@S-SNPs could be 5 times than that of the blank sample, which effectively alleviated the occurrence of corrosion. The response degradation of S-SNPs and its interaction with corrosion inhibitors resulted in a high load (16%) and pH response release of corrosion inhibitors. The S-SNPs could respond to pH changes caused by corrosion and had broad application prospects in the targeted repair of corrosion.

Keywords: *organosilica nanocontainer*; *responsive degradation*; *controlled release*; *intelligent anti-corrosion*