

专题——金属材料的表面缓蚀组装技术

点击化学反应及其在材料保护领域的应用

施成, 高立新, 张大全

(上海电力学院 环境与化学工程学院, 上海 200090)

摘 要: 点击化学反应是一种模块化合成新物质的方法, 具有环保、高产率、反应条件温和等特点, 在材料保护和材料表面修饰等领域展现出极大的发展空间。点击化学反应可以简单高效地合成聚合物, 使其在防护性涂层材料制备中具有重要地位。通过利用点击化学反应可以检测材料的损伤情况, 并实现材料失效的可视化, 这为防护性材料的开发提供了全新的研究思路。点击化学反应还可以高效地往缓蚀剂分子中引入不同的官能团, 从而得到具有不同特性的分子结构, 进而有效地提高缓蚀剂的缓蚀效率。另外点击化学反应能够实现材料表面特定部位的局部修饰, 具有可定量、可定位的特点。但是在材料保护领域得到应用的点击反应数量仍然很少, 仍需对点击反应的催化剂和反应条件进行研究。简要地介绍了点击化学基本概念以及特点, 重点探讨了其在材料保护领域的应用, 主要包括防护性材料的制备、缓蚀剂合成、表面处理等方面, 总结了点击化学技术目前在材料保护应用中存在的问题, 并对其发展前景进行了评述。

关键词: 点击化学; 材料保护; 表面处理; 腐蚀

中图分类号: TG172 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2018)10-0001-10

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2018.10.001

Click Chemistry and Its Application in Materials Protection Field

SHI Cheng, GAO Li-xin, ZHANG Da-quan

(School of Environmental and Chemical Engineering, Shanghai University of Electric Power, Shanghai 200090, China)

ABSTRACT: Click chemistry reaction is a method to compound new substances and shows great prospects in material protection and material surface modification due to features of environmental friendliness, high yield and moderate reaction conditions. The work briefly introduces basic concept and features of click chemistry, and emphatically discusses its application in material protection field, including protective material preparation, corrosion inhibition synthesis and surface treatment. The current problems of click chemistry used in material protection are summarized and the development prospect is reviewed. The polymer can be synthesized simply and efficiently by click chemistry and then occupy a leading position in the preparation of protective coating materials. The damage of material can be detected by click chemistry reaction and the failure of the material can be visualized. This provides a new research path for the application of protective materials. Click chemistry can also efficiently introduce different functional groups into the inhibitor molecules so that different molecular structures can be obtained.

收稿日期: 2018-03-25; 修订日期: 2018-04-28

Received: 2018-03-25; Revised: 2018-04-28

基金项目: 国家自然科学基金项目 (51571140)

Fund: National Natural Science Foundation of China (51571140)

作者简介: 施成 (1994—), 男, 研究生, 主要研究方向为金属腐蚀与防护。

Biography: SHI Cheng (1994—), Male, Master student, Research focus: corrosion and protection of metals.

通讯作者: 张大全 (1968—), 男, 博士, 教授, 主要研究方向为材料保护研究。邮箱: zhangdaqun@shiep.edu.cn

Corresponding author: ZHANG Da-quan (1968—), Male, Ph. D., Professor, Research focus: corrosion prevention for metal materials. E-mail: zhangdaqun@shiep.edu.cn

This can effectively improve the inhibition efficiency of inhibitors. In addition, click chemistry reaction can realize the local modification on the specific part of the material surface. It has the quantifiable and position-able characteristics. However, the number of click chemistry applied in the field of material protection is still very small, and it is still necessary to study the catalyst and reaction conditions of click chemistry.

KEY WORDS: click chemistry; material protection; surface treatment; corrosion

2001年, Sharpless^[1]首次提出点击化学反应的概念, 点击化学又称为链接化学或动态组合化学, 是一种简便高效的新型合成方法。点击化学反应的反应条件温和、产率高、几乎无副产物产生, 而且受外界因素影响小, 在不同的环境条件下都能进行^[2-3]。

关于叠氮化物和炔在无催化剂作用下可以进行环加成反应已有众多报道^[4]。1985年, Huisgen等^[5]将该反应机理确立为1,3-偶极环加成反应。但是此类反应在无催化剂的作用下, 其反应时间较长, 而且需要在加热条件下才能发生^[6]。直到2001年, Sharpless^[1]与 Meldal等^[7]分别发现了可以利用一价铜催化叠氮与炔烃的环加成反应(如图1), 并且可以实现在室温下反应, 这大幅度提高了产物的收率, 他们将该反应称为点击化学反应。点击化学反应受催化剂的影响较大, 一般采用活性较高的过渡金属离子化合物作为催化剂, 其中一价铜 Cu(I)化合物使用最广泛。近年来, 关于 Cu(I)催化的点击化学反应的研究报道很多。点击化学反应目前已广泛应用在 DNAs 接枝^[8-9]、碳纳米管修饰^[10]和生物医药的合成^[11-12]等方面。近几年, 点击化学在材料保护领域也展现出了极大的发展空间^[13]。

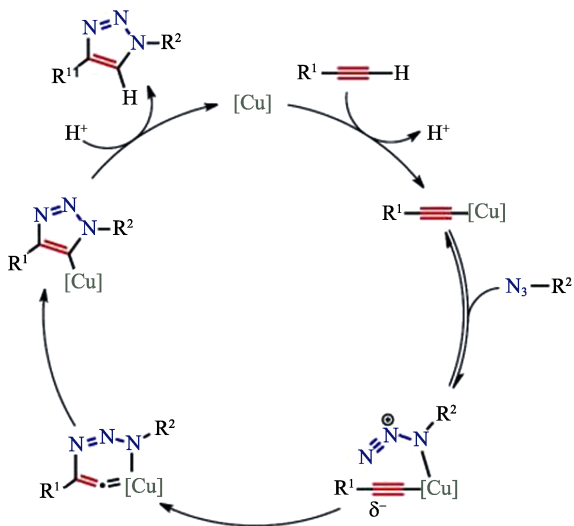


图1 铜催化叠氮与炔烃环加成反应机理
Fig.1 Mechanism diagram of cycloaddition reaction between azide and alkynes catalyzed by copper

1 点击化学在材料保护领域的应用

点击化学反应反应迅速、产物易纯化、操作简

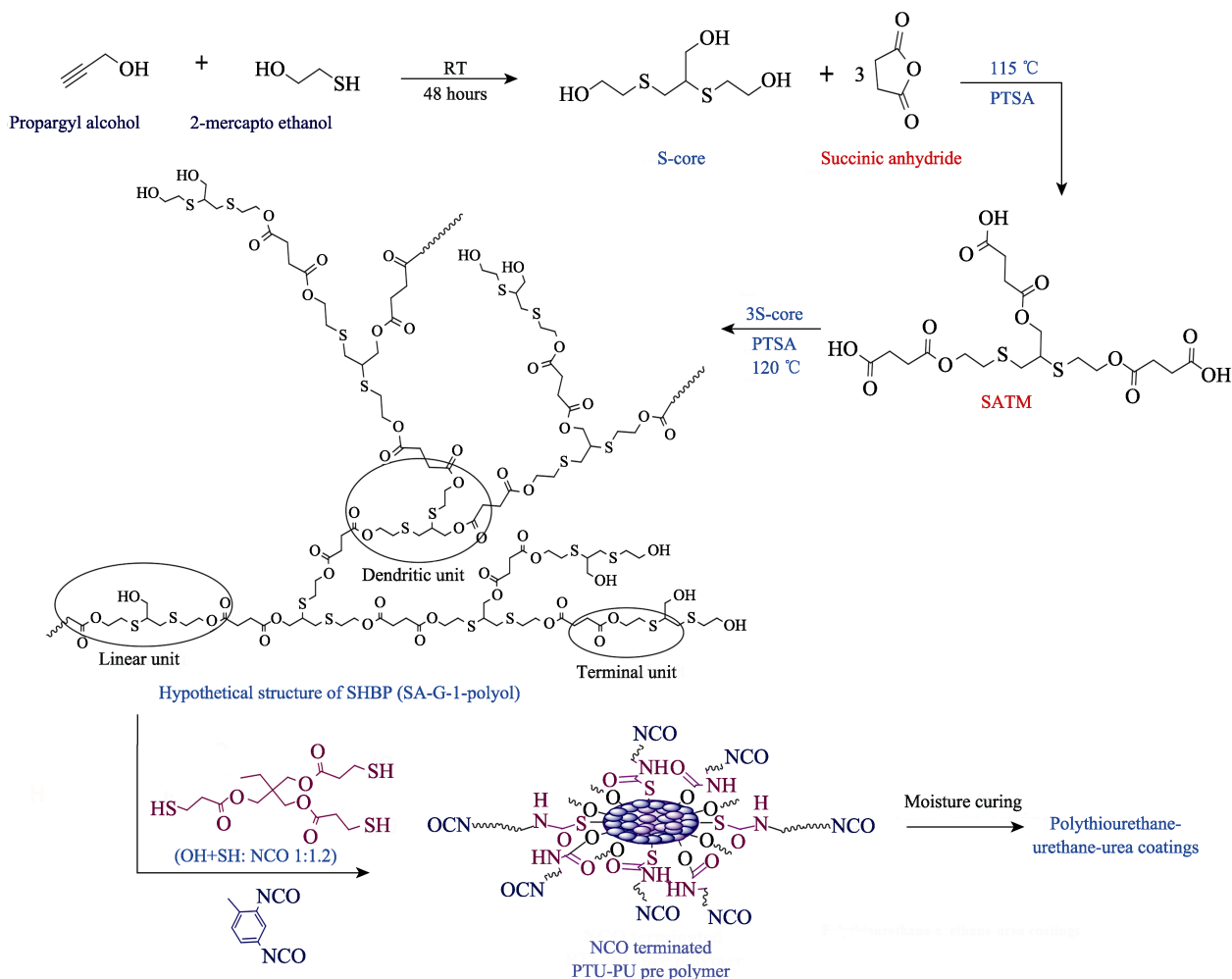
便^[13-18], 非常有利于在材料保护方面的应用, 包括防护性材料的制备、缓蚀剂的合成、表面处理等方面。

1.1 防护性材料的制备

点击化学反应具有反应位点专一、反应模块化等特点, 可以简单高效地合成聚合物, 所以在防腐蚀涂料领域得到了广泛的应用。Ireni等^[19]通过点击化学反应, 在室温下以炔丙醇和2-巯基乙醇为原料合成具有三羟基官能团的S-核单体(B3), 再将单体与琥珀酸酐偶联以形成另一种酸封端的单体(A3)。这些单体之间的进一步缩合会形成具有高度支化度(86.6%)的富含硫的多元醇(SHBP), 将获得的SHBP用于开发高质量的PTU-PU-脲涂料(如图2), 这种涂料展示出较好的耐腐蚀性以及抑菌性。

Kantheti等^[20-21]报道了新型湿固化聚氨酯脲涂料的制备, 这是一种含有超支化聚酯多元醇(THBP)的1,2,3-三唑涂层(如图3)。他们以亚乙基叠氮化物和2-丁炔-1,4-二醇进行点击化学反应生成四羟基封端的三唑(THTD)核心分子, 再采用不同摩尔比的THTD与2,2-双(羟甲基)丙酸(Bis-MPA)进行缩聚反应获得三唑超支化聚酯(THBP), THBP进一步与环己烷(H₁₂-MDI)反应, 得到-NCO封端的三唑超支化聚氨酯, 最后在大气环境下湿固化, 得到超支化聚氨酯脲涂料(THBP-UG)。他们通过盐雾和电化学试验研究了THBP-UG涂料的耐腐蚀性能, 同时评价了涂料的抗菌性。结果表明, 随着THBP反应量的增加, 涂料的热稳定性、玻璃化转变温度和耐腐蚀性都有所增加, 同时涂料具有较好的抑菌性。此类涂料在海洋及潮湿环境中展现出良好的应用前景。此外Kantheti等^[22]还通过点击化学反应形成超支化多元醇修饰的碳纳米管(CNT), 将其用于合成功能型聚氨酯脲复合材料。这种改性方法能够有效提高碳纳米管在聚合物基质中的分散性, 并且使得聚氨酯复合材料的热稳定性、机械强度、耐腐蚀性和抑菌性得到了明显的提高。

Sykam等^[23]使用叠氮化物-炔烃点击化学反应, 在单一结构中制备具有硅氧烷和三唑官能团的多官能杂化二烯丙基醚交联剂化合物(TSDE)(图4)。通过将TSDE与甲基丙烯酸甲酯(MMA)共混形成聚合杂化涂层(MMA-co-TSDE), 与PMMA进行测试对比, 发现这种聚合杂化涂层的耐腐蚀性和抑菌性能都有显著增强。叠氮化物-炔烃点击化学反应是

图 2 SHBP 制备 PTU-PU-脲涂层的反应途径^[19]Fig.2 Reaction pathway for preparation of PTU-PU-urea coatings by SHBP^[19]

三唑部分引入分子的便捷方法,通过设计点击位点和点击化学反应为聚合物结构单元的改性提供了更多的可能性。这种新方法可用于制备各种含有多种官能团的杂化材料。

Vasiliu 等^[24]利用拉曼光谱研究了叠氮-炔点击化学反应历程,为点击化学应用于聚合物涂层的自修复奠定了理论基础。该方法可以有效地监测涂层中三唑类化合物的发生,从而直接监测涂层自愈合过程。Döhler 等^[25]利用星型铜螯合物促进点击化学反应,即使在较低的温度下,也能催化反应快速进行,并将其应用于制备自修复聚合物(如图 5)。此外,Döhler 等^[25]还报道了一种基于微胶囊的自修复材料,其以点击化学反应为基础,可以在反应条件下有效地连接各组分,从而在开裂处产生“反应胶”。胶囊的自修复系统使用基于石墨烯的 Cu_2O , Cu_2O 作为交联的催化物质和材料内所需的增强剂,可补偿由该物质所引起的拉伸强度降低的问题。此外,胶囊可在室温下 48 h 内进行自修复。Döhler 课题组在自修复材料方面做了深入的研究,并且将点击化学反应与自修复材料进行了充分的结合^[26-30]。佐治亚大学的 Locklin 等近期也发表了相关综述^[31],总结出一种新型点击化学反应-

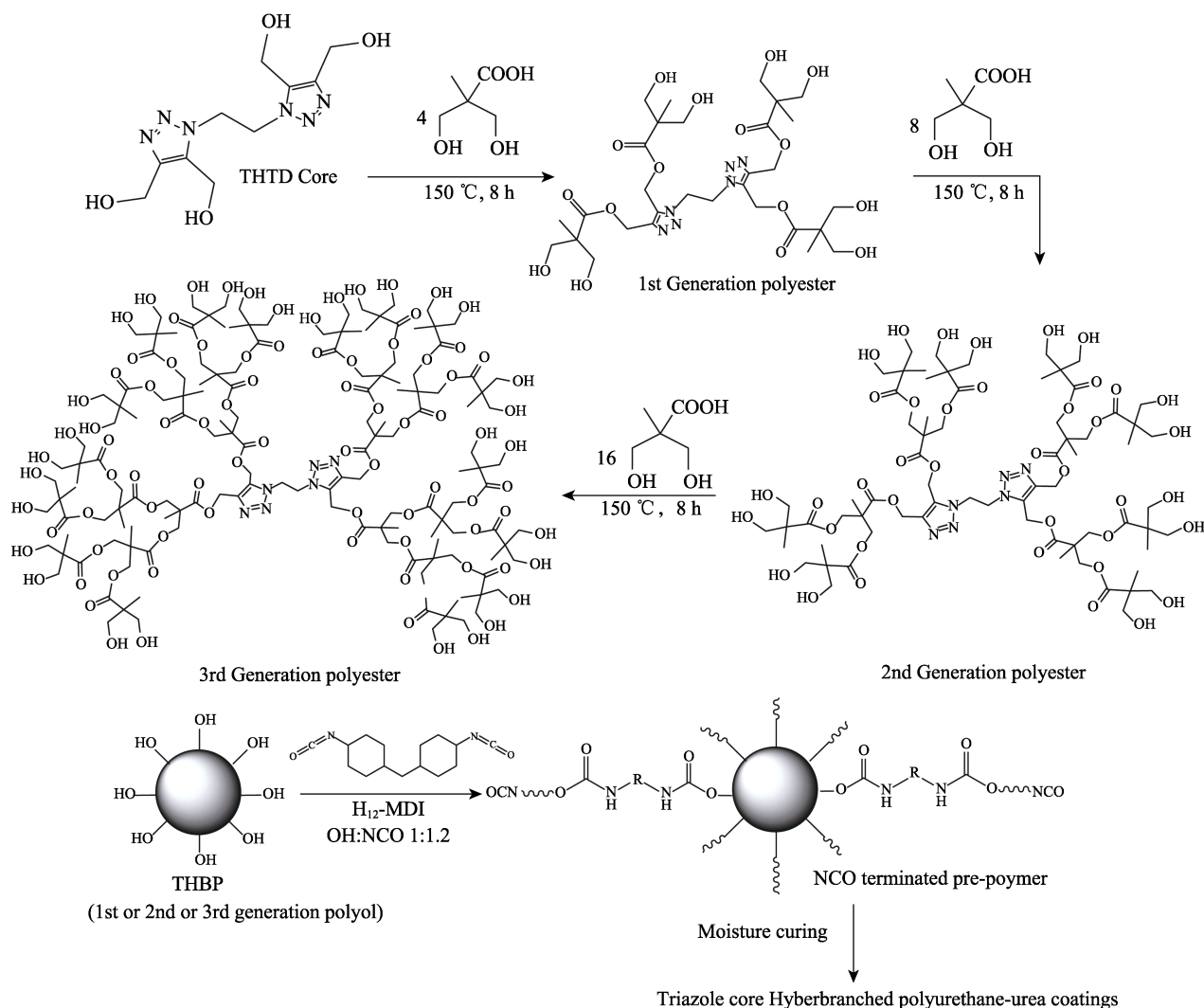
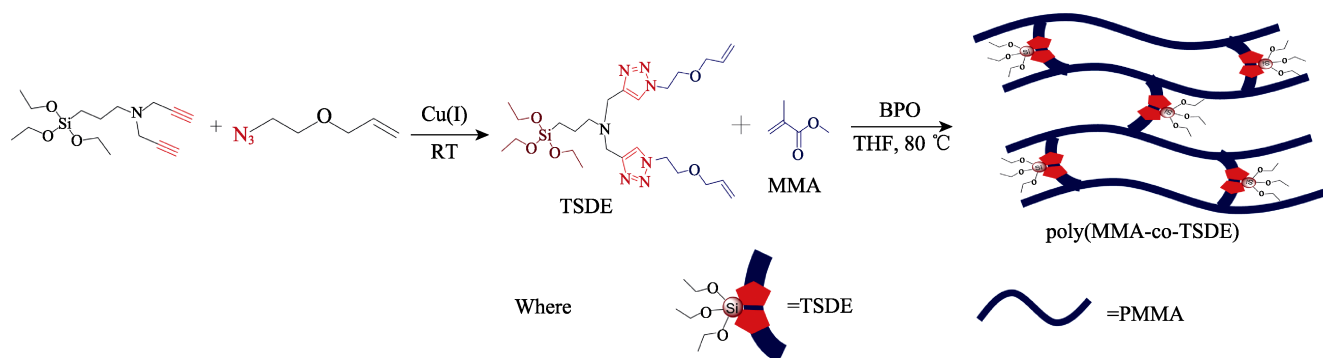
六价硫氟键交换反应(SuFEx 反应)在聚合物聚合物的应用,为点击化学反应在聚硫酸酯和聚磺酸酯类防护性材料的开发提供了研究方向。

点击化学反应因其优异特性,可以简单高效地合成聚合物,使其在聚合物性能开发方面发挥作用。此外点击化学反应与自我修复之间存在良好的相互作用,不仅可以利用点击化学反应修复材料的损伤,而且还可以利用点击反应检测损伤情况,实现材料失效的可视化^[32],这也为防护性材料的应用提供了全新的研究路径。

1.2 缓蚀剂合成方面的应用

在点击化学中, Cu(I) 催化的叠氮基团与炔基团的反应是研究最广泛的一类点击化学反应。由于此类反应条件温和、反应迅速、产率高且绿色环保,近年来已被广泛应用于缓蚀剂合成。

González-Olvera 等^[33-34]通过 Cu(I) 催化叠氮化物与炔的点击化学反应,合成了一系列 1,2,3-三唑衍生物(图 6)。所合成的三唑衍生物具有较高的产率,在酸性条件下对碳钢具有良好的缓蚀作用,是一种高效的钢铁酸洗缓蚀剂,可以应用在工业生产中。

图3 超支化聚氨酯脲涂料的制备机理^[20]Fig.3 Synthesis mechanism of triazole core hyperbranched polyurethane-urea coatings^[20]图4 杂化涂层的合成机理^[23]Fig.4 Synthesis mechanism of hybrid coatings^[23]

Zhang 等^[35]利用 Cu(I)催化叠氮化物与炔烃进行环加成反应 (Cue-AAC), 制备了三唑基糖脂衍生物, 作为酸性条件下低碳钢的缓蚀剂。实验结果表明, 单糖-脂肪酸共轭物对低碳钢在 1 mol/L HCl 溶液中的腐蚀抑制效果不强。然而, 通过点击反应将苯磺酰胺基团引入到三唑葡萄糖脂衍生物中, 所形成的三唑基糖脂衍生物对低碳钢的缓蚀效果较好。这种通过点击化

学反应在不同位置引入特定基团的方法, 可以有效地改善缓蚀剂的缓蚀效果。Deng 等^[36]通过 Cue-AAC 反应合成了 1,2,3-三唑基苄基葡萄糖苷、半乳糖苷和甘露糖苷-丝氨酸/苏氨酸化合物, 揭示了通过 Cu(I)催化叠氮化物与炔烃环加成反应 (Cue-AAC) 有效构建苄基糖苷-氨基酸杂交体, 能够形成一类绿色缓蚀剂, 并通过极化曲线和吸附等温线研究了三种化合物作为

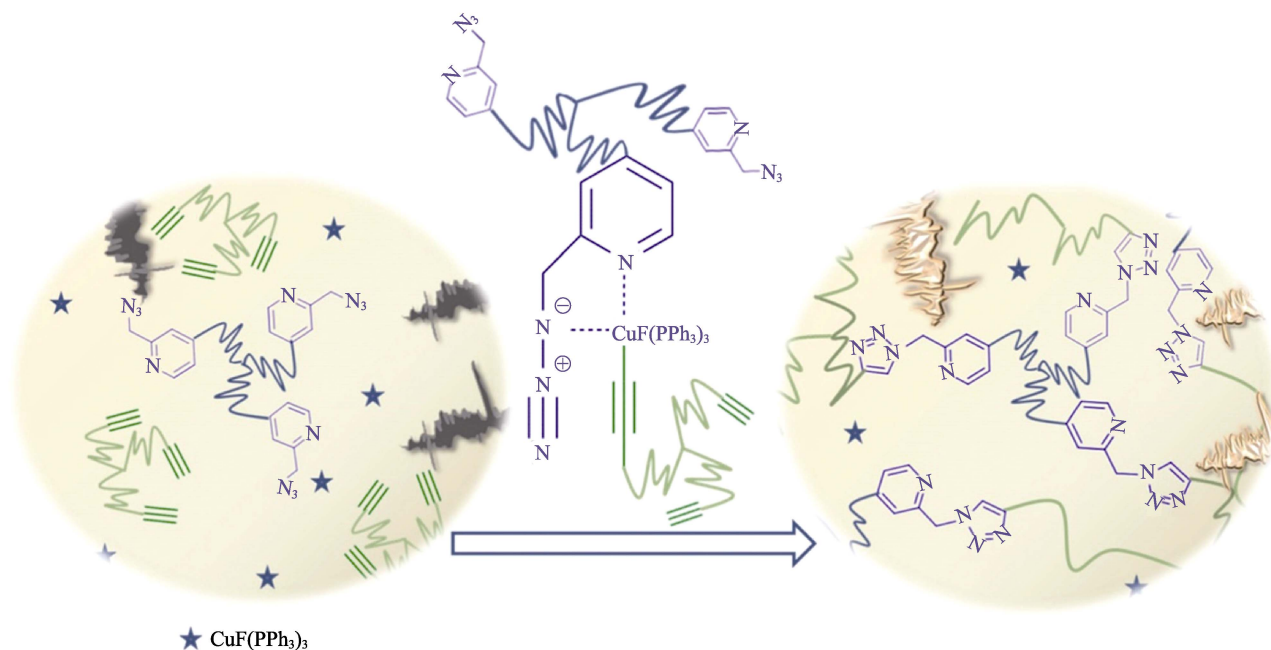


图 5 自修复机制^[25]
Fig.5 Self-healing mechanism^[25]

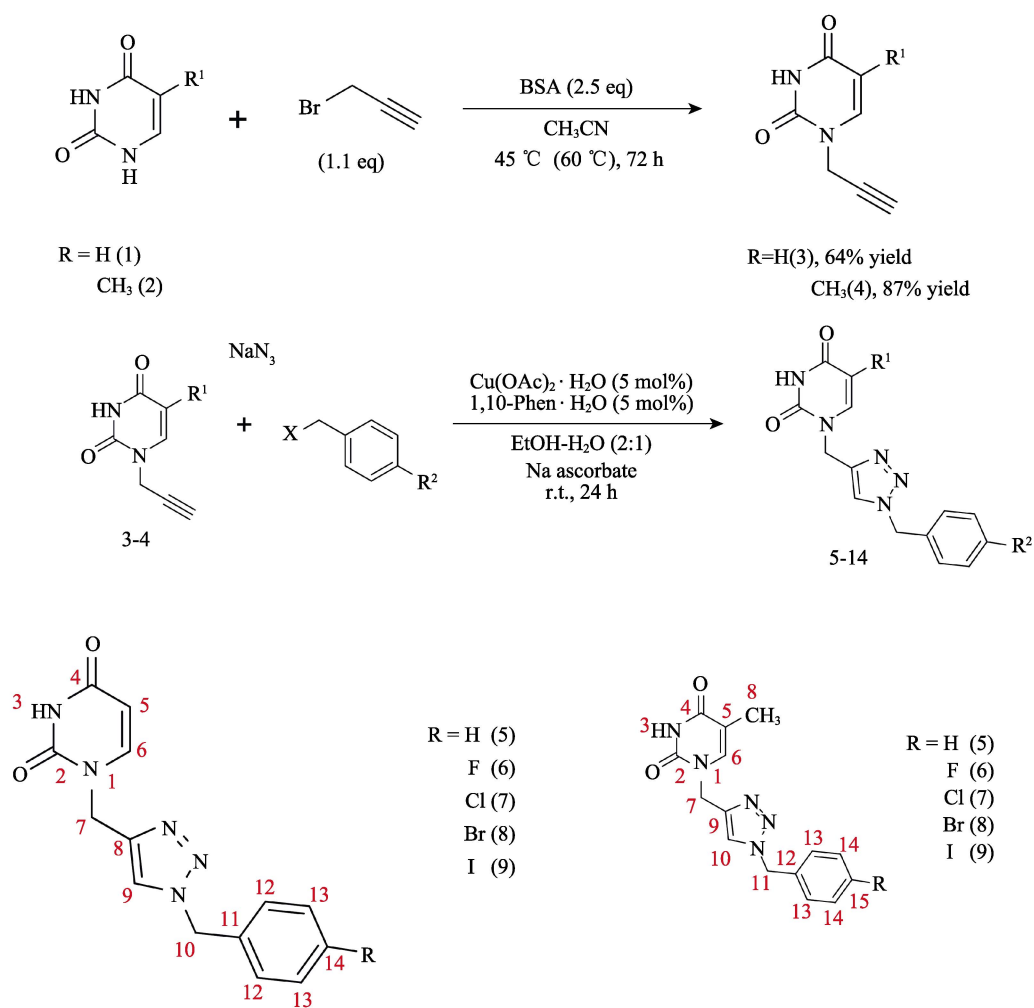


图 6 1,2,3-三唑衍生物合成示意图^[33]
Fig.6 Schematic diagram for the synthetic route of 1,2,3-triazole derivatives^[33]

碳钢缓蚀剂的作用机制。结果表明,这些化合物即使在高浓度的 HCl 溶液中也能够有效抑制碳钢的腐蚀。此外, Deng 等^[37]还利用点击化学反应,以 L-氨基酸(L-丝氨酸、L-苏氨酸、L-苯丙氨酸和 L-酪氨酸)为原料,高效地合成了一系列 1,2,3-三唑基双氨基酸衍生物,这些衍生物在酸性介质中也能够有效抑制碳钢的腐蚀。Gao 等^[38]通过亲核取代反应、点击反应和酯化反应,合成具有三种不同长度的碳链的缓蚀剂(Mal-Tr-R)。通过失重实验和电化学测量来评价 Mal-Tr-R 在 HCl 溶液中对低碳钢的腐蚀作用,并计算了吸附平衡常数和标准吸附热力学参数。结果表明, Mal-Tr-R 在 HCl 溶液中对碳钢具有良好的缓蚀效果,其缓蚀效率在低温下随着碳链的增加而提高,但在高温下则出现相反的趋势。Ramaganthan 等^[39]也采用点击化学反应方法成功地合成了具有不同长度的碳链和光交联特性的混合型缓蚀剂——查尔酮衍生物(如图 7),并用 FT-IR 和 NMR 技术对其进行了表征,利用蒙特卡洛模拟研究其吸附性,发现这种查尔酮衍生物能够有效抑制碳钢的腐蚀,且其在铁表面的吸附主要是物理吸附。

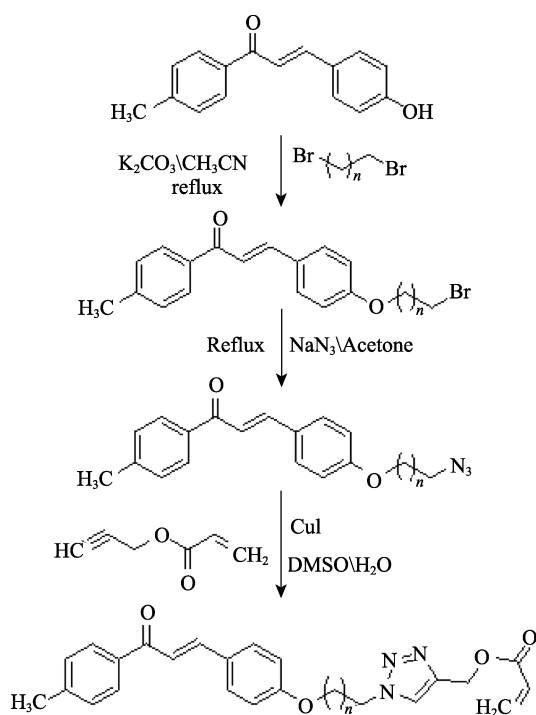


图 7 查尔酮合成路线示意图 ($n=4$, CH-5;
 $n=5$, CH-6; $n=9$, CH-10)^[39]

Fig.7 Schematic diagram for the synthetic route of the chalcones ($n=4$, CH-5; $n=5$, CH-6; $n=9$, CH-10)^[39]

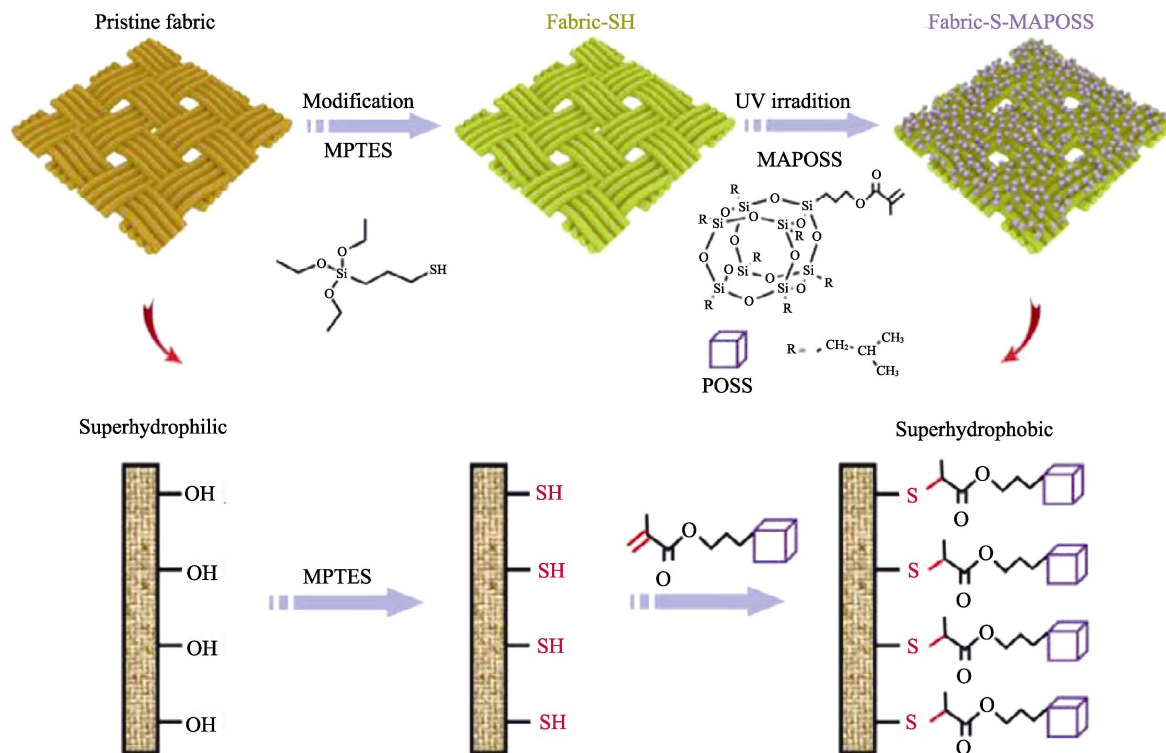
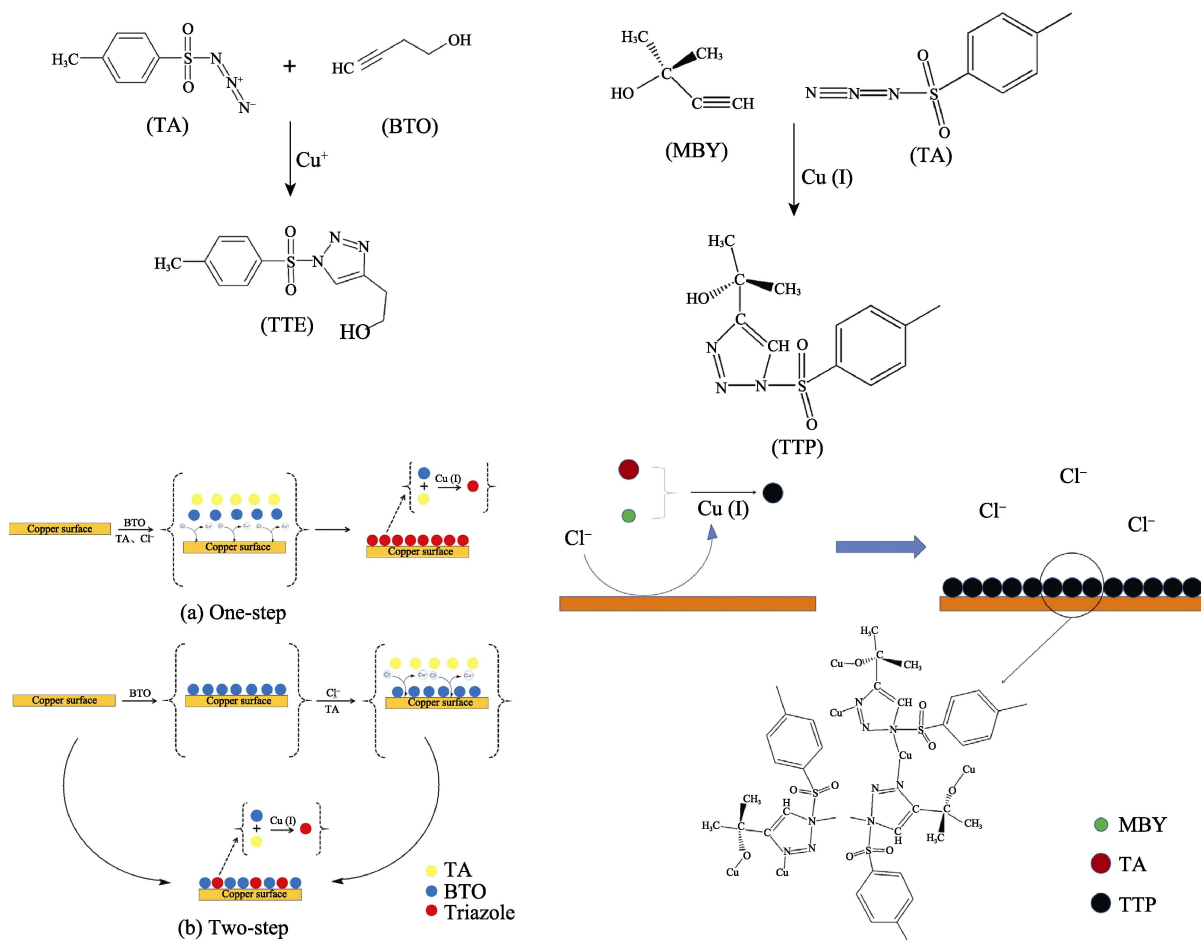
三氮唑类化合物在缓蚀剂研究中具有重要作用。目前,点击化学反应在缓蚀剂方面的主要应用就是 1,2,3-三唑类化合物的合成^[40]。通过点击化学和多样化缓蚀剂分子识别模式的独特组合,可以高效地往缓蚀剂分子中引入不同的官能团,从而得到具有不同特性的分子结构,进而有效地提高缓蚀剂的缓蚀效率。

1.3 表面修饰与改性的研究

Click 化学因其简单高效的特性,为材料表面修饰提供了一种功能强大、用途广泛的工具^[13]。Collman 等^[41]在电极表面修饰的研究中,首次运用了点击化学反应。他们通过在 Si 表面覆盖一层金纳米颗粒,然后放置在叠氮与硫醇混合溶液中,在其表面形成混合单层薄膜,最后将电极放入六氟磷酸钾、红菲绕啉二磺酸铜以及乙炔-二茂铁的混合溶液中,进行点击化学反应,从而达到电极表面进行共价键合修饰的目的。

Gu 等^[42]认为小分子化合物由于分子间缺乏交联,仅能形成由单个分子层或多个分子层组成的薄膜,不能形成厚而稳定的膜。因此,这些小分子化合物在金属铜表面不能有效地抑制腐蚀。在使用多硫醇固化剂时经常遇到“剥皮”现象,由此开发了一种新颖且简单的修饰方法,即在铜上形成多硫醇的超厚保护膜。在将纯铜浸入聚硫醇溶液时,立即形成 Cu—S 键,能将多硫醇链牢固地组装在铜表面。通过中性盐雾试验发现,这种多硫醇膜能提供超过一周的防腐蚀性的保护。Xiao 等^[43]通过在 HCl 溶液中的一步湿化学蚀刻以及巯基-烯原位点击化学反应法,在铝基底上进行表面修饰,形成具有微纳米粗糙结构和耐腐蚀性能的超疏水表面,经过表面修饰的铝合金在 3.5% NaCl 溶液中展现出优异的耐腐蚀性。Hou 等^[44]采用硫醇-烯键点击化学方法制备了一种坚固的 POSS 基疏水结构(如图 8),这种结构具有优异的化学和机械稳定性,POSS 也可以很容易地修饰到其他多孔结构上。Campos 等^[45]已经证明,硫醇-烯键点击化学反应可以在单质硅上修饰官能团,并且表面覆盖度很高(45%~75%)。Zhang^[46]、Li 等^[47]报道了一种表面具有超疏水性的涂料,并且可以方便地用光点击硫醇-烯反应进行功能化修饰,首次证明了含乙烯基的涂料在紫外光照射下可以很容易地用二硫键进行改性。此外, Martin 等^[48]通过巯基-烯点击化学反应将聚噻吩接枝到 MPTS 改性的 SiO₂ 表面,发现接枝过程并没有影响薄膜的微观结构。硫醇-烯点击化学反应进行接枝,提供了一种简单的方法来制备取向良好、耐溶剂以及超薄的薄膜。

WANG Y 等人^[49-50]根据点击化学反应原理,提出铜表面点击组装缓蚀功能膜的设想。首先在铜表面组装叠氮和炔,在腐蚀过程中,铜表面发生 Cu(I)原位催化叠氮和炔的点击化学反应,使其在铜表面形成一层单分子的三唑膜(如图 9)。电化学结果表明,点击组装可以充分发挥缓蚀基团的协同作用,能够原位形成缓蚀功能膜,可以有效抑制铜在 3.5%NaCl 溶液中的腐蚀。这种点击化学反应和自组装技术相结合的方法,能实现缓蚀分子在铜表面进行致密有序地排列,同时增强缓蚀膜的稳定性,从而获得性能良好的缓蚀组装体系。这对缓蚀组装体系的结构设计和发展

图 8 利用光诱导硫醇-烯点击化学过程制备基于 POSS 的超疏水织物示意图^[46]Fig.8 Schematic illustration of the procedure for POSS-based superhydrophobic fabric via photoinduced thiol-ene click chemistry^[46]图 9 点击组装膜的形成机理图^[50-51]Fig.9 Formation mechanism illustration of the click-assembling membrane^[50-51]

具有创新性,也为表面修饰与改性提供了一个全新的研究方向。

为了实现高效、快速的表面修饰,研究者们研究了大量点击化学应用方法。与传统的耦合方法相比,点击化学反应方法已被证明在表面修饰与改性领域具有明显的优势,可以实现材料表面特定部位的局部修饰,具有可定量、可定位的特点,受到了众多研究者的关注,并且取得了许多重大研究成果^[51-56]。

2 展望

1) 点击化学反应已经从理论探索进入到实用技术开发等阶段,其反应条件十分温和,很多点击化学反应在室温下即可进行,而且产率高,操作简单便捷。众多科研成果表明,点击化学反应可以有效地改善一些传统有机合成方法的不足,并且能够广泛地应用于材料科学领域。

2) 目前许多点击反应已经逐步应用于材料保护,但与有机化学反应库的庞大性相比,在材料保护领域得到应用的点击反应数量仍然很少。开拓点击化学反应的应用范围是目前急需开展的工作。开发新的点击反应的底物,无论是单体、聚合物、表面,还是生物分子,都将是至关重要的。

3) 仍需对点击反应的催化剂和反应条件进行研究,以确定在何种情况下可以实现点击反应。可以预见,点击化学本身将作为一个优秀的“催化剂”,极大地促进材料科学的发展,在材料制备和材料表面修饰等方面具有广阔的应用前景。

参考文献:

- [1] KOLB H C, FINN M G, SHARPLESS K B. Click chemistry: Diverse chemical function from a few good reactions[J]. *Angewandte chemie international edition*, 2001, 40(11): 2004-2021.
- [2] COLLMAN J P, DEVARAJ N K, CHIDSEY C E D. "Clicking" functionality onto electrode surfaces[J]. *Langmuir*, 2004, 20(4): 1051-1053.
- [3] 彭奇鸣. 硫桥杯芳烃-四硫富瓦烯衍生物的合成及性质研究[D]. 郑州: 郑州大学, 2011.
PENG Qi-ming. Synthesis of thiacalixarene-tetrathiafulvalene assemblies and the study of these properties[D]. Zhengzhou: Zhengzhou University, 2011.
- [4] LUTZ J F. Copper-free azide-alkyne cycloadditions: New insights and perspectives[J]. *Angewandte chemie international edition*, 2008, 47(12): 2182-2184.
- [5] HUISGEN R. Cheminform abstract: 1,3-dipolar cycloaddition-introduction, survey, mechanism[J]. *Chem inform*, 1985, 16(18): 176-179.
- [6] 邱素艳, 高森, 林振宇, 等. 点击化学最新进展[J]. *化学进展*, 2011, 23(4): 637-648.
- [7] QIU Su-yan, GAO Sen, LIN Zhen-yu, et al. Advances in click chemistry[J]. *Progress in chemistry*, 2011, 23(4): 637-648.
- [8] ROSTOVTSSEV V V, GREEN L G, FOKIN V V, et al. A stepwise huisgen cycloaddition process: Copper (I)-catalyzed regioselective "ligation" of azides and terminal alkynes [J]. *Angewandte chemie international edition*, 2002, 114(14): 2708-2711.
- [9] LI N S, GOSSAI N P, NAUMANN J A, et al. Efficient synthetic approach to linear dasatinib-DNA conjugates by click chemistry[J]. *Bioconjugate chemistry*, 2016, 27(10): 2575-2579.
- [10] LI D, XIE J, ZHOU W, et al. Click chemistry-mediated cyclic cleavage of metal ion-dependent DNAzymes for amplified and colorimetric detection of human serum copper (II)[J]. *Analytical and bioanalytical chemistry*, 2017, 409(27): 1-7.
- [11] PUNETHA V D, RANA S, YOO H J, et al. Functionalization of carbon nanomaterials for advanced polymer nanocomposites: A comparison study between CNT and graphene[J]. *Progress in polymer science*, 2017, 67: 1-47.
- [12] LIN L, SUN H, ZHANG K, et al. Novel affinity membranes with macrocyclic spacer arms synthesized via click chemistry for lysozyme binding[J]. *Journal of hazardous materials*, 2017, 327: 97-107.
- [13] ASAI H, OCHIAI H, ELOUALI S. Biopharmaceutical discovery by organic synthesis[J]. *Trends in glycoscience and glycotechnology*, 2017, 29(168): E63-E68.
- [14] XI W, SCOTT T F, KLOXIN C J, et al. Click chemistry in materials science[J]. *Advanced functional materials*, 2014, 24(18): 2572-2590.
- [15] 左育静. 基于巯基“点击”反应合成有机硅荧光材料及性能研究[D]. 济南: 山东大学, 2017.
ZUO Yu-jing. Synthesis and properties of organosilicon luminescent materials via thiol "click" chemistry[D]. Jinan: Shandong University, 2017.
- [16] HOYLE C E, BOWMAN C N. Thiol-ene click chemistry [J]. *Angewandte chemie international edition*, 2010, 49(9): 1540-1573.
- [17] HELMS B, MYNAR J L, HAWKER C J. Dendronized linear polymers via "click chemistry"[J]. *Journal of the american chemical society*, 2004, 126(46): 15020-15021.
- [18] KILLOPS K L, CAMPOS L M, HAWKER C J. Robust, efficient, and orthogonal synthesis of dendrimers via thiol-ene "click" chemistry[J]. *Journal of the american chemical society*, 2008, 130(15): 5062-5064.
- [19] SCHULZE B, SCHUBERT U S. Beyond click chemistry-supramolecular interactions of 1,2,3-triazoles[J]. *Chemical society reviews*, 2014, 43(8): 2522-2571.
- [20] IRENI N G, NARAYAN R, BASAK P, et al. Poly (thio-urethane-urethane)-urea as anticorrosion coatings with impressive optical properties[J]. *Polymer*, 2016, 97: 370-379.
- [21] KANTHETI S, NARAYAN R, RAJU K. Development of

- moisture cure polyurethane-urea coatings using 1,2,3-triazole core hyperbranched polyesters[J]. *Journal of coatings technology and research*, 2013, 10(5): 609-619.
- [21] KANTHETI S, NARAYAN R, RAJU K. Click chemistry engineered hyperbranched polyurethane-urea for functional coating applications[J]. *Industrial & engineering chemistry research*, 2014, 53(20): 8357-8365.
- [22] KANTHETI S, GADDAM R R, NARAYAN R, et al. Hyperbranched polyol decorated carbon nanotube by click chemistry for functional polyurethane urea hybrid composites[J]. *RSC advances*, 2014, 4(47): 24420-24427.
- [23] SYKAM K, DONEMPUDI S. Novel multifunctional hybrid diallyl ether monomer via azide alkyne click reaction as crosslinking agent in protective coatings[J]. *Polymer*, 2015, 62: 60-69.
- [24] VASILIU S, KAMPE B, THEIL F, et al. Insights into the mechanism of polymer coating self-healing using raman spectroscopy[J]. *Applied spectroscopy*, 2014, 68(5): 541-548.
- [25] NEUMANN S, DÖHLER D, STRÖHL D, et al. Chelation-assisted CuAAC in star-shaped polymers enables fast self-healing at low temperatures[J]. *Polymer chemistry*, 2016, 7(13): 2342-2351.
- [26] MICHAEL P, DÖHLER D, BINDER W H. Improving autonomous self healing via combined chemical/physical principles[J]. *Polymer*, 2015, 69: 216-227.
- [27] ZHAO Y, DÖHLER D, LV L P, et al. Facile phase-separation approach to encapsulate functionalized polymers in core-shell nanoparticles[J]. *Macromolecular chemistry & physics*, 2014, 215(2): 198-204.
- [28] HERBST F, DÖHLER D, MICHAEL P, et al. Self-healing polymers via supramolecular forces[J]. *Macromolecular rapid communications*, 2013, 34(3): 203-220.
- [29] DÖHLER D, RANA S, RUPP H, et al. Qualitative sensing of mechanical damage by a fluorogenic "click" reaction[J]. *Chemical communications*, 2016, 52(74): 11076-11079.
- [30] NIA A S, RANA S, DÖHLER D, et al. Nanocomposites via a direct graphene-promoted "click"-reaction[J]. *Polymer*, 2015, 79: 21-28.
- [31] YATVIN J, BROOKS K, LOCKLIN J. SuFe_x click: New materials from SO_xF and silyl ethers[J]. *Chemistry—A european journal*, 2016, 22(46): 16348-16354.
- [32] DÖHLER D, MICHAEL P, BINDER W H. CuAAC-based click chemistry in self-healing polymers [J]. *Accounts of chemical research*, 2017, 50(10): 2610-2620.
- [33] GONZÁLEZ R, ESPINOZA A, NEGRÓN G E, et al. Multicomponent click synthesis of new 1,2,3-triazole derivatives of pyrimidine nucleobases: Promising acidic corrosion inhibitors for steel[J]. *Molecules*, 2013, 18(12): 15064-15079.
- [34] NEGRÓN G E, GONZÁLEZ R, ANGELES D. Synthesis of new 1,2,3-triazole derivatives of uracil and thymine with potential inhibitory activity against acidic corrosion of steels[J]. *Molecules*, 2013, 18(4): 4613-4627.
- [35] ZHANG H L, HE X P, DENG Q, et al. Research on the structure-surface adsorptive activity relationships of triazolyl glycolipid derivatives for mild steel in HCl[J]. *Carbohydrate research*, 2012, 354: 32-39.
- [36] DENG Q, DING N N, WEI X L, et al. Identification of diverse 1,2,3-triazole-connected benzyl glycoside-serine/threonine conjugates as potent corrosion inhibitors for mild steel in HCl[J]. *Corrosion science*, 2012, 64: 64-73.
- [37] DENG Q, HE X P, SHI H W, et al. Concise CuI-catalyzed azide-alkyne 1,3-dipolar cycloaddition reaction ligation remarkably enhances the corrosion inhibitive potency of natural amino acids for mild steel in HCl[J]. *Industrial & engineering chemistry research*, 2012, 51(21): 7160-7169.
- [38] ZHANG T, CAO S, QUAN H, et al. Synthesis and corrosion inhibition performance of alkyl triazole derivatives[J]. *Research on chemical intermediates*, 2015, 41(5): 2709-2724.
- [39] RAMAGANTHAN B, GOPIRAMAN M, OLASUNKANMI L O, et al. Synthesized photo-cross-linking chalcones as novel corrosion inhibitors for mild steel in acidic medium: experimental, quantum chemical and monte carlo simulation studies[J]. *RSC advances*, 2015, 5(94): 76675-76688.
- [40] WANG Q, HAWKER C. Toward a few good reactions: Celebrating click chemistry's first decade[J]. *Chemistry—An asian journal*, 2011, 6(10): 2568-2569.
- [41] COLLMAN J P, HOSSEINI A, EBERSPACHER T A, et al. Selective anodic desorption for assembly of different thiol monolayers on the individual electrodes of an array [J]. *Langmuir*, 2009, 25(11): 6517-6521.
- [42] GU L, XUE Q, PENG S, et al. A novel and facile strategy to inhibit corrosion: Thiol-click synthesis of polythiols and their skinning on a metal surface to form super thick protective films[J]. *Polymer chemistry*, 2016, 7(3): 625-632.
- [43] XIAO X, XIE W, YE Z. Preparation of corrosion-resisting superhydrophobic surface on aluminium substrate[J]. *Surface engineering*, 2018, 56: 1-7.
- [44] HOU K, ZENG Y, ZHOU C, et al. Facile generation of robust POSS-based superhydrophobic fabrics via thiol-ene click chemistry[J]. *Chemical engineering journal*, 2018, 332: 150-159.
- [45] CAMPOS M A, PAULUSSE J M, ZUILHOF H. Functional monolayers on oxide-free silicon surfaces via thiol-ene click chemistry[J]. *Chemical communications*, 2010, 46(30): 5512-5514.
- [46] 张昭, 陈宇, 刘姣, 等. 一种有机硅改性丙烯酸防污涂料的研究[J]. *装备环境工程*, 2016, 13(4): 1-7.
- ZHANG Zhao, CHEN Yu, LIU Jiao, et al. Antifouling coating made of organic silicon modified acrylic resin[J]. *Equipment environmental engineering*, 2016, 13(4): 1-7.
- [47] LI J, LI L, DU X, et al. Reactive superhydrophobic surface and its photoinduced disulfide-ene and thiol-ene (Bio) functionalization[J]. *Nano letters*, 2014, 15(1): 675-681.
- [48] MARTIN K L, NYQUIST Y, BURNETT E K, et al. Sur-

- face grafting of functionalized poly(thiophene)s using thiol-ene click chemistry for thin film stabilization[J]. *Acs applied materials & interfaces*, 2016, 8(44): 30543-30551.
- [49] WANG Y, YU Y, ZHANG J, et al. Click-assembling triazole membrane on copper surface via one-step or two-steps and their corrosion inhibition performance[J]. *Applied surface science*, 2018, 427: 1120-1128.
- [50] YU Y, WANG Y, LI J, et al. In situ click-assembling monolayers on copper surface with enhanced corrosion resistance[J]. *Corrosion science*, 2016, 113: 133-144.
- [51] LUONG N D, SINH L H, JOHANNSSON L S, et al. Functional graphene by thiol-ene click chemistry[J]. *Chemistry—A european journal*, 2015, 21(8): 3183-3186.
- [52] COLLINS J, XIAO Z, MÜLLNER M, et al. The emergence of oxime click chemistry and its utility in polymer science[J]. *Polymer chemistry*, 2016, 7(23): 3812-3826.
- [53] CASTRO V, RODRÍGUEZ H, ALBERICIO F. CuAAC: An efficient click chemistry reaction on solid phase[J]. *Acs combinatorial science*, 2016, 18(1): 1-14.
- [54] WANG X, HUANG B, LIU X, et al. Discovery of bioactive molecules from CuAAC click-chemistry-based combinatorial libraries[J]. *Drug discovery today*, 2016, 21(1): 118-132.
- [55] ALONSO F, MOGLIE Y, RADIVOY G. Copper nanoparticles in click chemistry[J]. *Accounts of chemical research*, 2015, 48(9): 2516-2528.
- [56] BROOKS K, YATVIN J, MCNITT C D, et al. Multifunctional surface manipulation using orthogonal click chemistry[J]. *Langmuir the ACS journal of surfaces & colloids*, 2016, 32(26): 6600-6605.