

引用格式:颜嘉彤,赵景茂. MBT 插层的 CaAl-LDH 对水性环氧树脂涂层耐腐蚀性能的提升作用[J]. 北京化工大学学报(自然科学版), 2022, 49(1): 44-52.

YAN JiaTong, ZHAO JingMao. Improvement of the corrosion resistance performance of waterborne epoxy resin coatings by 2-mercaptobenzothiazole (MBT) intercalated Ca-Al layered double hydroxides[J]. Journal of Beijing University of Chemical Technology (Natural Science), 2022, 49(1): 44-52.

# MBT 插层的 CaAl-LDH 对水性环氧树脂涂层耐腐蚀性能的提升作用

颜嘉彤 赵景茂\*

(北京化工大学 材料科学与工程学院, 北京 100029)

**摘 要:**采用离子交换法制备了 2-巯基苯并噻唑 (MBT) 插层的 CaAl 层状双氢氧化物 (CaAl-MBT<sup>-</sup>-LDH), 并将其添加到水性环氧树脂中以提高水性涂层的耐腐蚀性。利用 X 射线衍射仪 (XRD)、傅里叶变换红外光谱仪 (FT-IR) 和扫描电子显微镜 (SEM) 对 CaAl-MBT<sup>-</sup>-LDH 进行了表征, 结果表明缓蚀剂 MBT 成功插入 LDH 层间, CaAl-MBT<sup>-</sup>-LDH 具有类似六边形的结构。通过盐雾试验和浸泡试验评价了添加一定量 CaAl-MBT<sup>-</sup>-LDH 粉末的环氧树脂涂层的耐腐蚀性能, 结果表明, 当 0.08 mol/L MBT 制备的 CaAl-MBT<sup>-</sup>-LDH (CaAl-MBT<sub>0.08M</sub><sup>-</sup>-LDH) 在环氧树脂中的添加量为 2% (质量分数) 时, 环氧树脂涂层经过盐雾试验 170 h 后依然没有严重的腐蚀痕迹。在 3.5% (质量分数) NaCl 溶液中浸泡 13 d 后, 添加 2% CaAl-MBT<sub>0.08M</sub><sup>-</sup>-LDH 的环氧树脂涂层的界面电荷转移电阻 ( $R_{ct}$ ) 仍高达  $1.922 \times 10^6 \Omega \cdot \text{cm}^2$ , 而纯环氧树脂涂层的  $R_{ct}$  仅为  $1.621 \times 10^3 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 。以上结果表明, 在环氧树脂中添加一定量的 CaAl-MBT<sup>-</sup>-LDH 粉末有助于提高水性涂层的耐腐蚀性能。

**关键词:**水性环氧树脂; Ca-Al 层状双金属氢氧化物; 2-巯基苯并噻唑 (MBT); 耐腐蚀性能

**中图分类号:** TU561.67 **DOI:** 10.13543/j.bhxbzr.2022.01.006

## 引 言

碳钢由于具有良好的机械性能和较低的成本, 广泛应用于建筑、石油运输、机械、电子和化工等领域<sup>[1]</sup>。但碳钢在使用过程中极易被腐蚀, 其应用受到限制。在碳钢表面覆盖涂层是重要的金属防护措施, 可以延长碳钢的使用寿命。有机涂层将金属基体和腐蚀介质隔离, 对金属基体起到防护作用<sup>[2]</sup>。但是有机涂层中的有机溶剂挥发后会对环境造成污染, 并且对人体造成伤害<sup>[3]</sup>。而水性涂料在环保和安全性方面更有优势, 其中环氧树脂由于具有良好的附着力以及耐化学品性而广泛应用于涂层领域<sup>[4]</sup>。但是与有机涂层相比, 水性环氧树脂的耐腐蚀性较弱, 限制了其广泛应用。

近年来, 人们通过在水性涂层中添加缓蚀剂或纳米材料来提升其耐腐蚀性能<sup>[5-8]</sup>。虽然在涂层中直接加入缓蚀剂可以保护金属基体, 但加入涂层的缓蚀剂往往会不受控制地快速释放, 影响涂层的防护性能<sup>[9]</sup>。将缓蚀剂封装或插层在纳米容器中, 并将其作为涂层填料能有效解决上述问题<sup>[10]</sup>。碳纳米管、介孔纳米二氧化硅和层状双金属氢氧化物 (layered double hydroxide, LDH) 等均可以用作缓蚀剂的纳米容器, 应用在涂层的长效防护中<sup>[11-14]</sup>。其中, LDH 是一类阴离子层状化合物, 其化学通式为:  $M_1^{2+}_x M_2^{3+}_x (\text{OH})_2 (A_n^{n-}) \cdot m\text{H}_2\text{O}$  ( $M^{2+}$  和  $M^{3+}$  分别为二价和三价金属离子), 由于金属氢氧化物  $M(\text{OH})_2$  中的  $M^{2+}$  被  $M^{3+}$  取代, 因此板层带正电荷, 而层间由阴离子和水分子组成, 层间阴离子在特定的条件下可以相互交换, 被阴离子型缓蚀剂代替, 从而形成缓蚀剂插层的 LDH 颗粒<sup>[15]</sup>。目前, 对以 Mg-Al 和 Zn-Al 为金属阳离子的 LDH 的研究与应用最为广泛<sup>[16-17]</sup>。有研究表明, 由 Ca-Al 组成的 LDH 对阴

收稿日期: 2021-08-05

第一作者: 女, 1994 年生, 硕士生

\* 通信联系人

E-mail: jingmaozhao@126.com

离子有较强的吸附作用<sup>[18-22]</sup>。章萍等<sup>[18]</sup>利用十二烷基硫酸钠(SDS)改性的 CaAl-LDH 作为吸附剂吸附水体中的硝基苯和萘,研究结果表明其对萘的吸附率高达 50%。贾云生等<sup>[19]</sup>制备了 CaAl-LDH,其具备类水滑石的典型六边形层片状结构以及较好的热稳定性,对含磷污水中的磷酸根具有很好的吸附性能。Phillips 等<sup>[20]</sup>研究了 CaAl(Fe)-LDH 对不同阴离子的吸附能力,发现 CaAl(Fe)-LDH 对阴离子吸附的优先顺序为:  $\text{Cl}^- \approx \text{CO}_3^{2-} > \text{NO}_3^-$ , 提示 CaAl-LDH 可能成为有效的氯离子吸附剂。目前,关于 CaAl-LDH 对阴离子吸附作用的研究主要集中在水处理方面,而在腐蚀领域的研究并没有相关的报道。

2-巯基苯并噻唑(MBT)为硫醇基化合物,容易与金属离子配位而吸附在金属表面形成保护层,对铝合金和碳钢有一定的防护作用<sup>[23]</sup>。为了探究 CaAl-LDH 对水性涂料的耐腐蚀性能的影响,本文利用离子交换法制备了 MBT 插层的 CaAl-LDH,并将其添加到水性环氧树脂中,通过盐雾试验和浸泡试验,研究了 MBT 插层的 CaAl-LDH 对水性环氧树脂涂层耐腐蚀性的影响。结果表明,在环氧树脂中添加一定量的 MBT 插层的 CaAl-LDH 粉末有助于提高水性涂层的耐腐蚀性能。

## 1 实验部分

### 1.1 实验材料

四水合硝酸钙( $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ )、九水合硝酸铝( $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ )、硝酸钠( $\text{NaNO}_3$ )、氢氧化钠( $\text{NaOH}$ )、氯化钠( $\text{NaCl}$ )、2-巯基苯并噻唑,均为分析纯,北京市通广精细化工公司;水性环氧树脂(MU601A)、固化剂(CU-2350),上海润碳新材料有限公司;基底采用尺寸为 120 mm × 50 mm × 0.3 mm 的马口铁片。

### 1.2 $\text{NO}_3^-$ 插层的 LDH 的制备

称取 0.02 mol  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  和 0.01 mol  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  加入 100 mL 去离子水中(其中 Ca 和 Al 的物质的量之比为 2:1),记作溶液 A。取 0.015 mol  $\text{NaNO}_3$  溶于 100 mL 去离子水中,记作溶液 B。将油浴锅预热至 90 ℃,将溶液 B 放入三口烧瓶中并通入氮气,一边搅拌一边滴加溶液 A,同时用 2 mol/L 的 NaOH 控制反应溶液的 pH 在 12 左右。通入氮气以防止二氧化碳进入反应体系,恒温 90 ℃ 搅拌,反应 1 h。然后将溶液转移到高压反应釜中,在 126 ℃ 的条件下水热反应 4 h。将悬浮液进行离

心处理,并用去离子水进行多次清洗后再离心,重复 3 次。最终去掉上层清液,保留浆液并过滤,将过滤后的产品放入 60 ℃ 烘箱中干燥 6 h,然后研磨成粉末,得到  $\text{NO}_3^-$  插层的 LDH(前驱体),记为 CaAl- $\text{NO}_3^-$ -LDH。

### 1.3 MBT<sup>-</sup>插层的 LDH 的制备

将 MBT 溶解于去离子水中,用 NaOH 调节溶液的 pH 至 12 左右。将 13 g LDH 浆液分别与 100 mL 不同浓度的 MBT 溶液(0.012 5、0.025、0.04、0.08、0.1 mol/L)混合。将混合物在室温下搅拌 24 h 后,按照 1.2 节的方法进行后处理,得到 MBT<sup>-</sup>插层的 LDH 粉末,分别记为 CaAl-MBT<sub>0.0125M</sub><sup>-</sup>-LDH、CaAl-MBT<sub>0.025M</sub><sup>-</sup>-LDH、CaAl-MBT<sub>0.04M</sub><sup>-</sup>-LDH、CaAl-MBT<sub>0.08M</sub><sup>-</sup>-LDH 和 CaAl-MBT<sub>0.1M</sub><sup>-</sup>-LDH。

### 1.4 含有 CaAl-MBT<sup>-</sup>-LDH 的水性涂层的制备

将制备的 CaAl-MBT<sup>-</sup>-LDH 粉末充分研磨,取一定量添加到环氧树脂 MU601A 中,搅拌 10 min,然后超声处理 10 min,加入固化剂 CU-2350(固化剂和环氧树脂的质量比为 1:5),使 LDH 在水性涂料中混合均匀。用涂料棒将制备好的涂料刷在碳钢样板上,室温干燥 72 h,得到厚度为 70 μm 的干膜,将含有 CaAl-MBT<sup>-</sup>-LDH 的水性涂层记为 CaAl-MBT<sup>-</sup>-LDH/涂层。

### 1.5 表征与测试

采用 X-射线衍射仪(XRD)(XRD-6000X 型,日本岛津公司)表征样品的晶体结构,采用 Cu Kα 射线,波长为 0.154 18 nm;采用傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR)(TENSOR27 型,德国 Bruker 公司)分析样品的结构,采用溴化钾(KBr)压片法,将固体粉末与 KBr 按 1:40(质量比)压成薄片进行测试;采用紫外可见分光光度计(UV2250 型,上海奥析科学仪器有限公司)在 321 nm 处测试离子交换反应前后 MBT 溶液的吸光度;通过扫描电子显微镜(SEM)(JSM-6510 型,日本电子公司)观察样品表面的微观形貌。

### 1.6 盐雾试验

使用盐雾腐蚀试验箱(LYW-025 型,上海一恒科学仪器有限公司)进行盐雾试验。箱内采用 5%(质量分数,下同)NaCl 溶液进行连续喷撒,试验温度 25 ℃,喷雾速率 1~2 mL/h, pH 保持在 6.5~7.2。将带有划痕的涂层样板放入盐雾箱中,170 h 后取出,观察基体表面的腐蚀情况并拍照记录。

## 1.7 浸泡试验

使用黏合剂将管径 40 mm、高度 50 mm 的聚氯乙烯(PVC)管固定在覆盖有涂层的马口铁表面。待黏合剂干燥后向管内加入 3.5% NaCl 溶液,涂层浸泡一定时间后,使用电化学测试仪(Interface 1000 型,美国 GAMRY 仪器公司)对涂层进行电化学阻抗谱(EIS)测试。EIS 测试采用三电极体系:参比电极为饱和甘汞电极,辅助电极为铂电极,工作电极为覆盖涂层的马口铁样板,试样的工作面积为 12.56 cm<sup>2</sup>。测试范围为 0.01 Hz ~ 100 kHz,正弦交流信号的幅值为 10 mV。

## 2 结果与讨论

### 2.1 CaAl-MBT<sup>-</sup>-LDH 的表征结果

#### 2.1.1 晶体结构

图 1 为 CaAl-NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-LDH 和 CaAl-MBT<sup>-</sup>-LDH 的 XRD 谱图。由图 1(a)可知,所有样品都出现了具有 LDH 特点的晶面特征衍射峰,分别对应(003)、(006)、(009)晶面,表明样品具有良好的层状结构。CaAl-MBT<sup>-</sup>-LDH 的(003)晶面的衍射峰相对于前驱体 CaAl-NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-LDH 向小角度方向移动,表明 CaAl-MBT<sup>-</sup>-LDH 的层间距增加<sup>[24]</sup>。CaAl-MBT<sub>0.04M</sub><sup>-</sup>-LDH、CaAl-MBT<sub>0.1M</sub><sup>-</sup>-LDH 的(003)和(006)晶面的衍射峰与前驱体 CaAl-NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-LDH 相比向小角度方向微小移动,且有新的峰出现,导致(003)处的峰变宽。根据文献报道,这种新峰值的出现同样代表插层成功<sup>[25]</sup>。CaAl-MBT<sub>0.0125M</sub><sup>-</sup>-LDH、CaAl-MBT<sub>0.025M</sub><sup>-</sup>-LDH 的(003)晶面的峰值相对于前驱体向小角度方向移动,但是移动并不明显,这表明 MBT<sup>-</sup>浓度为 0.0125 mol/L 和 0.025 mol/L 时插层量较少。由图 1(b)可以看出, CaAl-NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-LDH 的(003)晶面的衍射峰位于 10.27°,而 CaAl-MBT<sub>0.08M</sub><sup>-</sup>-LDH 的衍射峰位置则移动到 6.17°,计算得到 CaAl-NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-LDH 的层间距仅为 0.86 nm,而 CaAl-MBT<sub>0.08M</sub><sup>-</sup>-LDH 的层间距为 1.43 nm<sup>[24]</sup>。这是由于 MBT<sup>-</sup>的离子半径相对于 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>较大,在插入 LDH 层板间时,层间距增大<sup>[17]</sup>。这表明缓蚀剂 MBT 通过离子交换的方式成功插入 LDH 层板间,并且没有破坏层板结构。

#### 2.1.2 表面基团

图 2 为 CaAl-NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-LDH 和 CaAl-MBT<sub>0.08M</sub><sup>-</sup>-LDH 的 FT-IR 谱图。从图中可以看出,两者在

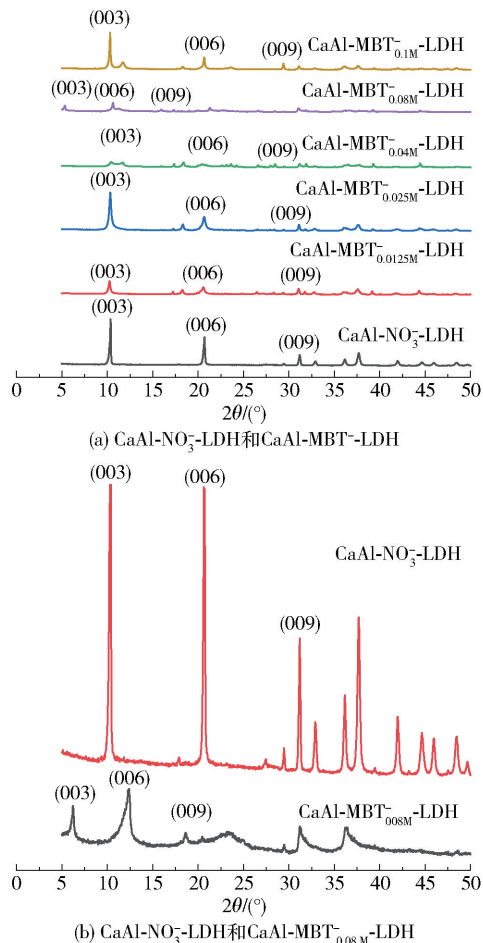


图 1 CaAl-NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-LDH 和 CaAl-MBT<sup>-</sup>-LDH 的 XRD 谱图

Fig. 1 XRD patterns of CaAl-NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-LDH and CaAl-MBT<sup>-</sup>-LDH

3 700 ~ 3 200 cm<sup>-1</sup> 范围内有由金属氢氧化物层中物理吸附的水分子和羟基引起的较宽的条带,其中以 3 450 cm<sup>-1</sup> 为中心的吸收峰是羟基的伸缩吸收带。1 600 cm<sup>-1</sup> 处的峰是羟基形变引起的,1 450 ~ 1 300 cm<sup>-1</sup> 的吸收峰是 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 的特征峰。而 CaAl-MBT<sub>0.08M</sub><sup>-</sup>-LDH 在 1 374 cm<sup>-1</sup> 和 755 cm<sup>-1</sup> 处的吸收峰分别归因于 MBT 的 C=N 和 C-S 对称拉伸。这些峰值也证明了缓蚀剂 MBT 通过离子交换的方式成功修饰了 LDH<sup>[26]</sup>。

#### 2.1.3 微观形貌

图 3 为 CaAl-NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-LDH、CaAl-MBT<sub>0.08M</sub><sup>-</sup>-LDH 和 CaAl-MBT<sub>0.1M</sub><sup>-</sup>-LDH 的 SEM 图。三者都具有类似六边形的结构,且具有层状结构,与文献[25]中描述的一致。可以看出 CaAl-NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-LDH 粉末的表面光滑,而 CaAl-MBT<sub>0.08M</sub><sup>-</sup>-LDH 粉末的表



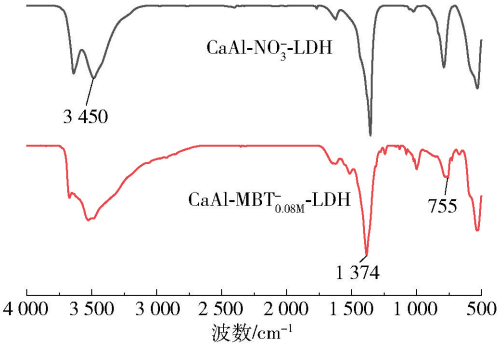


图 2 CaAl-NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-LDH 和 CaAl-MBT<sub>0.08M</sub><sup>-</sup>-LDH 的 FT-IR 谱图

Fig. 2 FT-IR spectra of CaAl-NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-LDH and CaAl-MBT<sub>0.08M</sub><sup>-</sup>-LDH

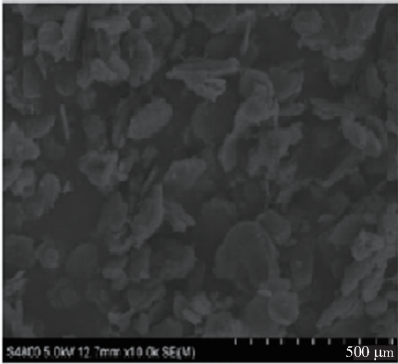
面吸附有小颗粒,可能是有少量缓蚀剂离子吸附在 CaAl-MBT<sub>0.08M</sub><sup>-</sup>-LDH 粉末表面。但是当缓蚀剂的反应浓度增加到 0.1 mol/L 时,CaAl-MBT<sub>0.1M</sub><sup>-</sup>-LDH 粉末颗粒的表面又变得光滑,这可能是由于缓蚀剂浓度过大导致颗粒之间发生团聚,使得吸附失败。

2.2 MBT 最佳反应浓度的确定

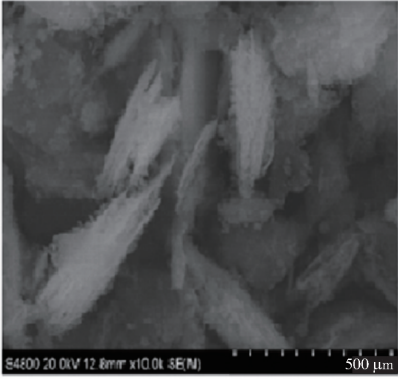
以往的研究中缺少关于缓蚀剂的反应浓度对插层 LDH 影响的研究,一般默认的缓蚀剂浓度为 0.1 mol/L<sup>[26]</sup>。为了探究在离子交换过程中 MBT 的浓度对反应产物的影响,本文设置了 5 个浓度梯度(0.012 5、0.025、0.04、0.08、0.1 mol/L)进行实验,其他反应条件保持一致。由图 4 可知,当 MBT 的反应浓度为 0.08 mol/L 时,涂层的容抗弧半径最大,阻抗最大,表明涂层对马口铁基体的保护能力最强。当 MBT 的反应浓度为 0.1 mol/L 时,涂层的阻抗相对于浓度 0.08 mol/L 有明显下降,原因可能是由于浓度过高,在离子交换过程中缓蚀剂分子会发生一定程度的团聚而导致离子交换无法进行,这与 XRD 的表征结果一致。浓度过低(0.012 5 mol/L 和 0.025 mol/L)导致浓度差过小,将不能发生离子交换。所以在离子交换反应中 MBT 浓度的控制非常重要,浓度不能太高或太低,在本实验条件下,MBT 的最佳反应浓度为 0.08 mol/L。

2.3 CaAl-MBT<sub>0.08M</sub><sup>-</sup>-LDH 最佳添加量的确定

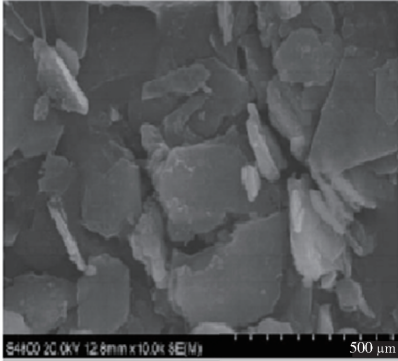
为了确定 CaAl-MBT<sub>0.08M</sub><sup>-</sup>-LDH 粉末(优选 MBT 反应浓度为 0.08 mol/L)在环氧树脂涂料中的最佳添加量,分别制备 CaAl-MBT<sub>0.08M</sub><sup>-</sup>-LDH 添加量为 0.5%、1%、2%、3%、5%(质量分数,下同)的环氧树脂涂料,然后在 3.5% NaCl 中浸泡 1 h 后测试 EIS,结果如图 5 所示。当 CaAl-MBT<sub>0.08M</sub><sup>-</sup>-LDH 的



(a) CaAl-NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-LDH



(b) CaAl-MBT<sub>0.08M</sub><sup>-</sup>-LDH



(c) CaAl-MBT<sub>0.1M</sub><sup>-</sup>-LDH

图 3 CaAl-NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-LDH、CaAl-MBT<sub>0.08M</sub><sup>-</sup>-LDH 和 CaAl-MBT<sub>0.1M</sub><sup>-</sup>-LDH 的 SEM 图

Fig. 3 SEM images of CaAl-NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-LDH, CaAl-MBT<sub>0.08M</sub><sup>-</sup>-LDH and CaAl-MBT<sub>0.1M</sub><sup>-</sup>-LDH

添加量为 2% 时,涂层的容抗弧半径最大,阻抗最高,马口铁基体不易被腐蚀。添加量为 5% 时缓蚀效果最差,原因可能是粉末的团聚引起涂层不均匀,局部有凸起,导致腐蚀介质进入涂层内部后接触金属基体。得到最佳粉末添加量后,后续实验中 CaAl-MBT<sub>0.08M</sub><sup>-</sup>-LDH 的添加量都设定为 2%。

2.4 MBT 插层量和缓蚀性能的关系

为了研究 MBT 插层量和缓蚀性能的关系,取前驱体 CaAl-NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-LDH 与 MBT 碱溶液进行离子交

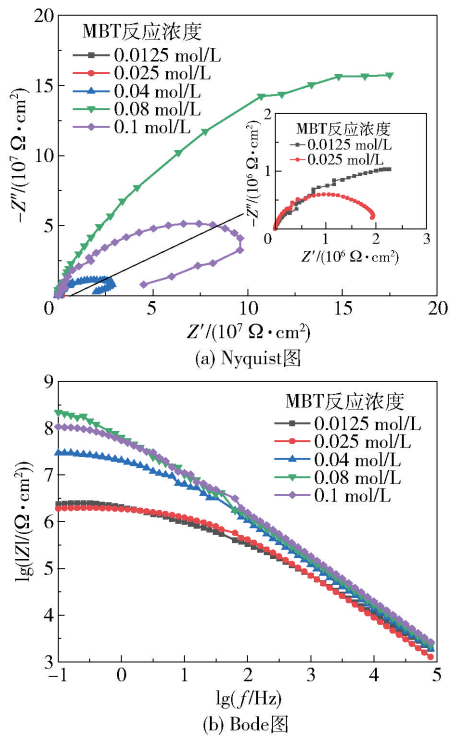


图4 不同反应浓度 MBT 制备的  $\text{CaAl-MBT}^-$ -LDH/涂层在 3.5% NaCl 溶液中浸泡 1 h 时的 EIS 谱图

Fig.4 EIS of aqueous coating prepared with different reaction concentrations of MBT immersed in 3.5% NaCl solution for 1 h

换反应,并在反应前后使用紫外可见分光光度计测定 MBT 碱溶液的吸光度,以 MBT 的质量浓度为横坐标,吸光度为纵坐标,绘制标准曲线,结果如图 6 所示,表明在一定范围内 MBT 的质量浓度与吸光度的线性关系良好。通过标准曲线得到反应前后 MBT 的质量浓度,反应前后溶液中 MBT 的减少量约等于反应过程中缓蚀剂 MBT 插入 LDH 层间的量。本文对 5 个浓度梯度的 MBT 溶液进行测量,结果如表 1 所示。当缓蚀剂 MBT 的质量浓度为 8.26 g/L(0.08 mol/L) 时 MBT 的插层量最大,为 2.53 g/L;MBT 质量浓度为 11.70 g/L(0.1 mol/L) 时插层量为 1.3 g/L;MBT 质量浓度为 4.27 g/L(0.04 mol/L) 时插层量仅为 0.74 g/L。结合电化学测定结果(图 4)可得,在一定范围内,插层量越大,涂层的耐蚀性越高。

2.5  $\text{CaAl-MBT}^-_{0.08\text{M}}$ -LDH/涂层的耐腐蚀性能

2.5.1 盐雾试验结果

图 7 为盐雾试验 170 h 后环氧树脂涂层的表面腐蚀情况。从图中可以看出,空白涂层(纯环氧树脂涂层)的腐蚀较为严重,腐蚀主要发生在划痕处。

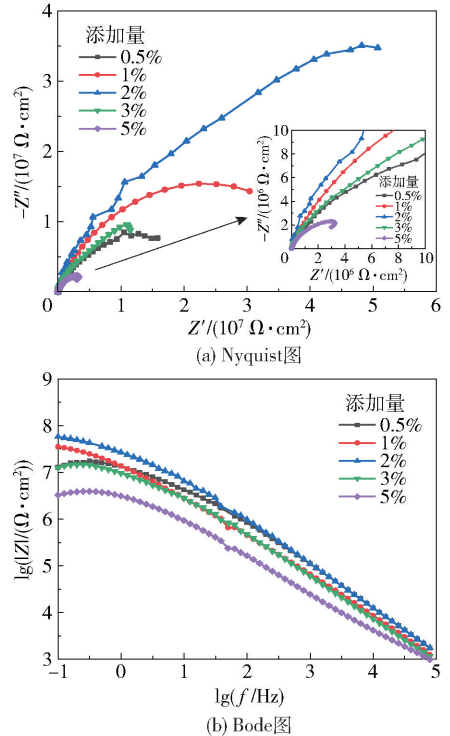


图5 不同添加量的  $\text{CaAl-MBT}^-_{0.08\text{M}}$ -LDH 的水性涂层在 3.5% NaCl 溶液中浸泡 1 h 时的 EIS 谱图

Fig.5 EIS of aqueous coatings with different amounts of  $\text{CaAl-MBT}^-_{0.08\text{M}}$ -LDH immersed in 3.5% NaCl solution for 1 h

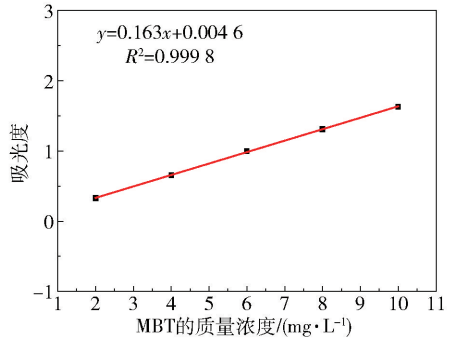


图6 MBT 的标准曲线

Fig.6 Standard curve of MBT

表1 离子交换反应前后 MBT 的质量浓度及插层量

Table 1 Mass concentrations of MBT before and after ion exchange reaction, and the intercalation amounts

样品	反应前 MBT 的质量浓度/ (g·L <sup>-1</sup> )	反应后 MBT 的质量浓度/ (g·L <sup>-1</sup> )	插层量/ (g·L <sup>-1</sup> )
$\text{CaAl-MBT}^-_{0.0125\text{M}}$ -LDH	1.75	1.54	0.20
$\text{CaAl-MBT}^-_{0.025\text{M}}$ -LDH	3.26	2.80	0.46
$\text{CaAl-MBT}^-_{0.04\text{M}}$ -LDH	4.27	3.53	0.74
$\text{CaAl-MBT}^-_{0.08\text{M}}$ -LDH	8.26	5.73	2.53
$\text{CaAl-MBT}^-_{0.1\text{M}}$ -LDH	11.70	10.40	1.30

添加 2%  $\text{CaAl-MBT}_{0.08\text{M}}^{-}\text{-LDH}$  的环氧树脂涂层可以减轻腐蚀程度,划痕处无严重腐蚀。结果表明,在涂层中添加适当比例的  $\text{CaAl-MBT}_{0.08\text{M}}^{-}\text{-LDH}$  粉末可以提高涂层的防护效果。

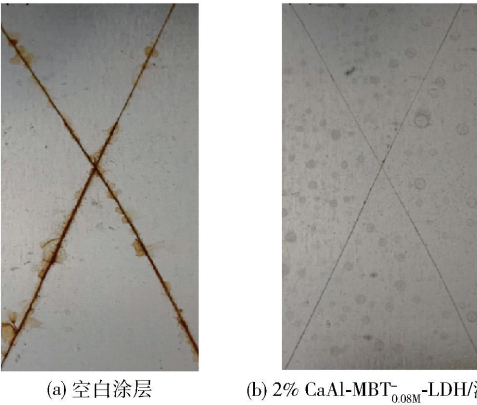


图 7 空白涂层和添加 2%  $\text{CaAl-MBT}_{0.08\text{M}}^{-}\text{-LDH}$  的环氧树脂涂层在进行 170 h 盐雾试验后的实物图

Fig. 7 Physical images of blank coating and epoxy resin coating doped with 2%  $\text{CaAl-MBT}_{0.08\text{M}}^{-}\text{-LDH}$  in salt spray tests for 170 h

2.5.2 浸泡试验结果

图 8 为空白涂层和添加 2%  $\text{CaAl-MBT}_{0.08\text{M}}^{-}\text{-LDH}$  的涂层在 3.5% NaCl 溶液中浸泡不同时间的

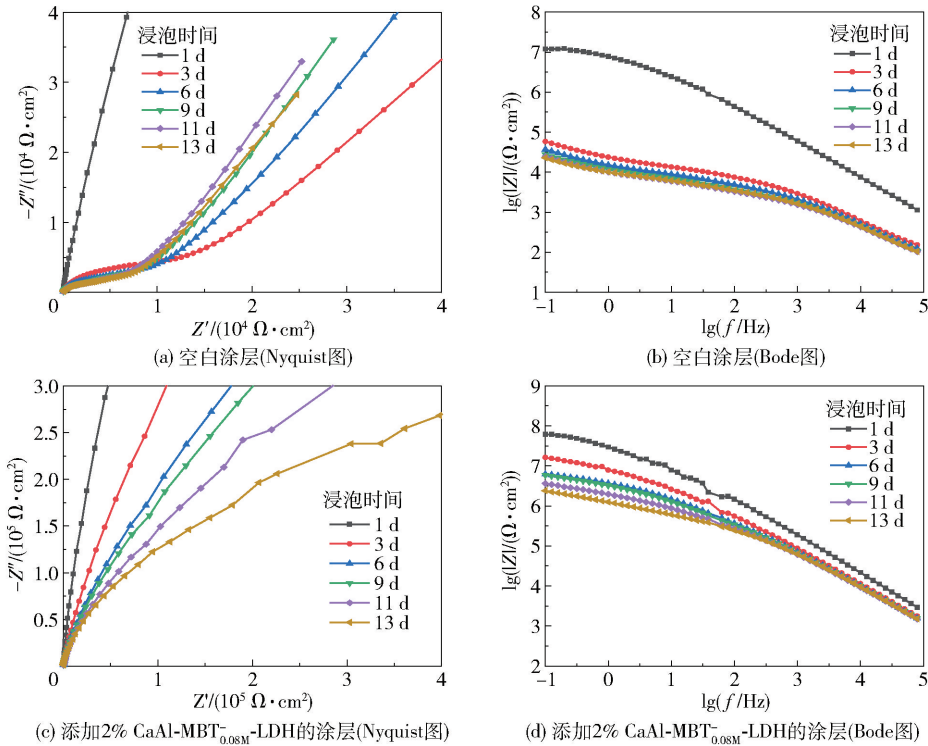


图 8 空白涂层和添加 2%  $\text{CaAl-MBT}_{0.08\text{M}}^{-}\text{-LDH}$  的环氧树脂涂层在 3.5% NaCl 溶液中浸泡不同时间的 EIS 图

Fig. 8 EIS of blank coating and epoxy resin coating doped with 2%  $\text{CaAl-MBT}_{0.08\text{M}}^{-}\text{-LDH}$  immersed in 3.5% NaCl solution for different times

EIS 图。低频区的阻抗可以反映一个腐蚀体系的耐蚀性能<sup>[27]</sup>,由图可以看出,浸泡 1 d 后添加 2%  $\text{CaAl-MBT}_{0.08\text{M}}^{-}\text{-LDH}$  的涂层的低频阻抗值比空白涂层高出近 1 个数量级。浸泡 3 d 后空白涂层的阻抗值与浸泡 1 d 时相比迅速下降了约 2 个数量级,而添加 2%  $\text{CaAl-MBT}_{0.08\text{M}}^{-}\text{-LDH}$  的涂层仅下降了约 0.5 个数量级。结果表明,添加 2%  $\text{CaAl-MBT}_{0.08\text{M}}^{-}\text{-LDH}$  粉末的涂层对金属基体的保护作用更强。

为了量化  $\text{CaAl-MBT}_{0.08\text{M}}^{-}\text{-LDH}$  的添加对基体的缓蚀效果,使用 ZSimWin 软件对图 8 的 EIS 数据进行拟合,结果如图 9 所示,拟合结果与文献[22]的研究一致,拟合参数如表 2 所示。其中, $R_s$  为溶液电阻,可忽略不计; $R_{ct}$  为界面电荷转移电阻; $R_p$  为电解质渗入涂层时引起的微孔电阻; $Z_w$  为扩散阻抗,表征了腐蚀界面的扩散过程; $C_e$  为在电路图中使用的常相位角元件(CPE); $C_{dl}$  为双层电容。可以看出,浸泡 1 d 后空白涂层的  $R_{ct}$  为  $1.864 \times 10^7 \Omega \cdot \text{cm}^2$ ,添加 2%  $\text{CaAl-MBT}_{0.08\text{M}}^{-}\text{-LDH}$  的涂层的  $R_{ct}$  为  $5.188 \times 10^7 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 。浸泡 3 d 后,空白涂层的  $R_{ct}$  快速降到  $5884 \Omega \cdot \text{cm}^2$ ;此时添加 2%  $\text{CaAl-MBT}_{0.08\text{M}}^{-}\text{-LDH}$  的涂层的  $R_{ct}$  仍然高达  $1.408 \times 10^7 \Omega \cdot \text{cm}^2$ , $R_{ct}$  下降速度减缓,表明腐蚀速率降低,原因可能是腐蚀产物的堆

积填补了腐蚀界面的空隙,阻止了腐蚀性粒子的侵入,从而起到了减缓腐蚀速度的效果。空白涂层在浸泡 3 d 后开始出现扩散阻抗,并且随着时间的延长,扩散阻抗也随之增加。浸泡 13 d 后,空白涂层的  $R_{ct}$  仅

为  $1\,621\,\Omega\cdot\text{cm}^2$ ,而添加 2%  $\text{CaAl}-\text{MBT}_{0.08\text{M}}^{-}-\text{LDH}$  的涂层的  $R_{ct}$  仍高达  $1.922\times 10^6\,\Omega\cdot\text{cm}^2$ 。以上结果表明,在涂层中添加一定量的  $\text{CaAl}-\text{MBT}_{0.08\text{M}}^{-}-\text{LDH}$  粉末可以提高涂层的防护效果。

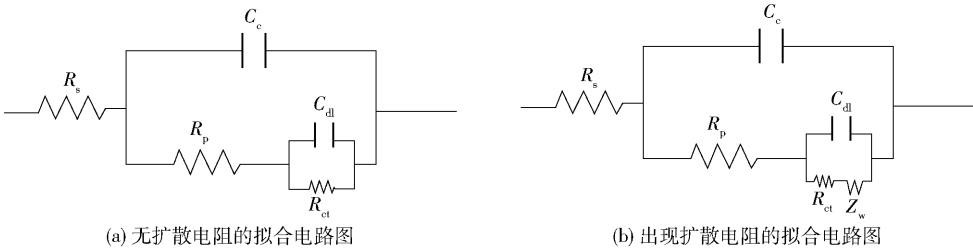


图9 电化学拟合电路图  
Fig.9 Electrochemical fitting circuit diagrams

表2 EIS 拟合参数

Table 2 Fitting parameters of EIS							
样品	浸泡时间/ d	$C_c/$ ( $\text{mF}\cdot\text{cm}^{-2}$ )	$C_{dl}/$ ( $\text{mF}\cdot\text{cm}^{-2}$ )	$R_p/$ ( $\Omega\cdot\text{cm}^2$ )	$R_{ct}/$ ( $\Omega\cdot\text{cm}^2$ )	$R_s/$ ( $\Omega\cdot\text{cm}^2$ )	$Z_w/$ ( $\Omega\cdot\text{cm}^2$ )
空白涂层	1	$2.886\times 10^{-8}$	$1.951\times 10^{-9}$	7 426	$1.864\times 10^7$	162	—
	3	$2.222\times 10^{-8}$	$2.287\times 10^{-5}$	2 237	5 884	100	$2.287\times 10^{-5}$
	6	$2.464\times 10^{-8}$	$3.604\times 10^{-5}$	1 636	3 659	77	$3.604\times 10^{-5}$
	9	$3.006\times 10^{-8}$	$4.658\times 10^{-5}$	1 342	2 787	65	$4.658\times 10^{-5}$
	11	$3.070\times 10^{-8}$	$1.837\times 10^{-7}$	1 170	2 326	62	$5.312\times 10^{-5}$
	13	$3.179\times 10^{-8}$	$2.197\times 10^{-7}$	986	1 621	59	$9.770\times 10^{-5}$
添加 2% $\text{CaAl}-\text{MBT}_{0.08\text{M}}^{-}-\text{LDH}$ 的涂层	1	$8.049\times 10^{-10}$	$3.607\times 10^{-9}$	$8.665\times 10^6$	$5.188\times 10^7$	258	—
	3	$1.504\times 10^{-9}$	$8.418\times 10^{-9}$	$1.612\times 10^6$	$1.408\times 10^7$	400	—
	6	$1.675\times 10^{-9}$	$8.317\times 10^{-9}$	$4.391\times 10^5$	$5.062\times 10^6$	386	—
	9	$1.731\times 10^{-9}$	$1.473\times 10^{-8}$	$6.082\times 10^5$	$4.862\times 10^6$	400	—
	11	$1.789\times 10^{-9}$	$1.989\times 10^{-8}$	$3.710\times 10^5$	$2.932\times 10^6$	400	—
	13	$1.754\times 10^{-9}$	$6.791\times 10^{-8}$	$4.273\times 10^5$	$1.922\times 10^6$	400	—

—表示无扩散阻抗。

3 结论

(1)使用共沉淀和水热合成法制备了  $\text{CaAl}-\text{NO}_3^{-}-\text{LDH}$ ,通过离子交换反应,将  $\text{MBT}^{-}$  插入 LDH 层间并置换出  $\text{NO}_3^{-}$ ,制得  $\text{CaAl}-\text{MBT}^{-}-\text{LDH}$ ,其具有类似六边形的结构。

(2)MBT 的最佳反应浓度为 0.08 mol/L,环氧树脂涂层中  $\text{CaAl}-\text{MBT}_{0.08\text{M}}^{-}-\text{LDH}$  的最佳添加量为 2%,当 MBT 的反应浓度为 0.08 mol/L 时 MBT 的插层量最大。

(3)添加 2%  $\text{CaAl}-\text{MBT}_{0.08\text{M}}^{-}-\text{LDH}$  的涂层经盐雾试验 170 h 后依然没有严重腐蚀痕迹。在 3.5% NaCl 溶液中浸泡 13 d 后,空白涂层的  $R_{ct}$  仅为  $1\,621\,\Omega\cdot\text{cm}^2$ ,而添加 2%  $\text{CaAl}-\text{MBT}_{0.08\text{M}}^{-}-\text{LDH}$  的涂层的  $R_{ct}$  仍高达  $1.922\times 10^6\,\Omega\cdot\text{cm}^2$ 。结果表明在环

氧树脂涂层中添加一定量的  $\text{CaAl}-\text{MBT}_{0.08\text{M}}^{-}-\text{LDH}$  粉末可以提高涂层的防护效果。

参考文献:

[1] IJAOLA A, FARAYIBI P K, ASMATULU E. Superhydrophobic coatings for steel pipeline protection in oil and gas industries: a comprehensive review[J]. Journal of Natural Gas Science and Engineering, 2020, 83: 103544.

[2] 刘玉欣,何东昱,孙哲,等. 有机涂层防护性能的电化学研究进展[J]. 表面技术, 2021, 50(3): 66-78, 115.

LIU Y X, HE D Y, SUN Z, et al. Research progress of electrochemical for protective properties of organic coatings[J]. Surface Technology, 2021, 50(3): 66-78, 115. (in Chinese)

[3] 马军翔,潘小鹏,沈濂,等. 水性聚氨酯性能评估及其仿皮着色涂层应用[J]. 现代纺织技术, 2020,



- 28(4): 71–77.
- MA J X, PAN X P, SHEN L, et al. Evaluation and application of waterborne polyurethane for imitation-leather colored coating[J]. *Advanced Textile Technology*, 2020, 28(4): 71–77. (in Chinese)
- [4] 张黎, 舒武炳. 水性环氧树脂体系的研究进展[J]. *涂料工业*, 2002, 32(8): 28–30.
- ZHANG L, SHU W B. Development and progress of waterborne epoxy resin system[J]. *Paint & Coatings Industry*, 2002, 32(8): 28–30. (in Chinese)
- [5] 顾桂松, 邓淑珍, 张君璠, 等. 船底漆涂层缓蚀剂的研究[J]. *腐蚀与防护*, 1992, 13(2): 65–69.
- GU G S, DENG S Z, ZHANG J P, et al. Study on corrosion inhibitor for ship bottom paint coating[J]. *Corrosion and Protection*, 1992, 13(2): 65–69. (in Chinese)
- [6] 陈中华, 曾明, 李亮, 等. 纳米材料改性水性环氧防腐涂料研究进展[J]. *化工新型材料*, 2021, 49(5): 34–38.
- CHEN Z H, ZENG M, LI L, et al. Research progress of anticorrosive waterborne epoxy coating modified by nanomaterial[J]. *New Chemical Materials*, 2021, 49(5): 34–38. (in Chinese)
- [7] MAIA F, YASAKAU K A, CARNEIRO J, et al. Corrosion protection of AA2024 by sol-gel coatings modified with MBT-loaded polyurea microcapsules[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2016, 283: 1108–1117.
- [8] EDRAKI M, ZAAREI D. Azole derivatives embedded in montmorillonite clay nanocarriers as corrosion inhibitors of mild steel[J]. *International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials*, 2019, 26(1): 86–97.
- [9] ZHELUDKEVICH M L, TEDIM J, FERREIRA M G S. “Smart” coatings for active corrosion protection based on multi-functional micro and nanocontainers[J]. *Electrochimica Acta*, 2012, 82: 314–323.
- [10] STANKIEWICZ A, SZCZYGIEŁ I, SZCZYGIEŁ B. Self-healing coatings in anti-corrosion applications[J]. *Journal of Materials Science*, 2013, 48(23): 8041–8051.
- [11] STOLIAROV D A, ITRIN P A, KOROBKO D A, et al. Saturable absorber based on the fiber coupler coated by CNTs[J]. *Optical Fiber Technology*, 2021, 63(28): 102524.
- [12] ZHANG W, KAN Q, CHEN L, et al. Preparation and application of mesoporous core-shell nanosilica using leucine derivative as template in effective drug delivery[J]. *Chinese Chemical Letters*, 2020, 31(5): 1165–1167.
- [13] POTAPOV V, FEDIUK R, GOREV D. Obtaining sols, gels and mesoporous nanopowders of hydrothermal nanosilica[J]. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 2020, 94(3): 681–694.
- [14] YAN L, XU Z Y, HU W K, et al. Formation of sandwiched leaf-like CNTs-Co/ZnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>@NC-CNTs nanohybrids for high-power-density rechargeable Zn-air batteries[J]. *Nano Energy*, 2021, 82: 105710.
- [15] 陈天虎, 樊明德, 庆承松, 等. 热处理 Mg/Al-LDH 结构演化和矿物纳米孔材料制备[J]. *岩石矿物学杂志*, 2005, 24(6): 521–525.
- CHEN T H, FAN M D, QING C S, et al. Structural evolution of heating treatment of Mg/Al-LDH and preparation of mineral mesoporous materials[J]. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 2005, 24(6): 521–525. (in Chinese)
- [16] ANJUM M J, ZHAO J M, ASL V Z, et al. In-situ intercalation of 8-hydroxyquinoline in Mg-Al LDH coating to improve the corrosion resistance of AZ31[J]. *Corrosion Science*, 2019, 157: 1–10.
- [17] 邵余, 傅佳骏. 钼插层水滑石-超疏水复合涂层的制备及其在镁合金防腐蚀中的应用[J]. *腐蚀与防护*, 2018, 39(3): 202–206.
- TAI Y, FU J J. Fabrication and corrosion resistance of molybdate intercalated layered double hydroxide coatings with superhydrophobic surface[J]. *Corrosion and Protection*, 2018, 39(3): 202–206. (in Chinese)
- [18] 章萍, 钱光人, 王天琪, 等. 改性钙铝 LDH 对水中硝基苯和萘的吸附[J]. *环境工程学报*, 2013, 7(10): 3708–3712.
- ZHANG P, QIAN G R, WANG T Q, et al. Adsorption properties and mechanisms of nitrobenzene and naphthalene to CaAl-LDH modified by SDS from water[J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2013, 7(10): 3708–3712. (in Chinese)
- [19] 贾云生, 王火焰, 赵雪松, 等. CaAl 类水滑石的磷酸根吸附性能及其影响因素研究[J]. *化学学报*, 2015, 73(11): 1207–1213.
- JIA Y S, WANG H Y, ZHAO X S, et al. Exploring and evaluation of CaAl hydrotalcite-like adsorbents on phosphate recycling[J]. *Acta Chimica Sinica*, 2015, 73(11): 1207–1213. (in Chinese)
- [20] PHILLIPS J D, VANDEPERRE L J. Anion capture with calcium, aluminium and iron containing layered double hydroxides[J]. *Journal of Nuclear Materials*, 2011, 416(1–2): 225–229.
- [21] 李国莲, 汪静柔, 郭中伟, 等. Ca-Al-LDH 对富里酸吸附性能的研究[J]. *环境工程*, 2017, 35(7): 33–37, 85.
- LI G L, WANG J R, GUO Z W, et al. Exploring and evaluation of Ca-Al-LDH adsorbents on fulvic acid[J]. *Environmental Engineering*, 2017, 35(7): 33–37, 85. (in Chinese)



- [22] 龚娴, 张吴, 相明雪, 等. 水铝钙石对电镀废水中阴离子表面活性剂的去除影响[J]. 南昌大学学报(工科版), 2017, 39(4): 320–325.
- GONG X, ZHANG W, XIANG X M, et al. Removal of anionic surfactants in electroplating wastewater by hydrocalumite (CaAl–Cl–LDH) and its influence factors[J]. Journal of Nanchang University (Engineering & Technology), 2017, 39(4): 320–325. (in Chinese)
- [23] 崔胜峰, 王艳, 吕敬松, 等. 噻唑类化合物应用研究新进展[J]. 中国科学: 化学, 2012, 42(8): 1105–1131.
- CUI S F, WANG Y, LV J S, et al. Recent advances in application of thiazole compounds[J]. Scientia Sinica Chimica, 2012, 42(8): 1105–1131. (in Chinese)
- [24] ALIBAKHSHI E, GHASEMI E, MAHDAVIAN M, et al. Fabrication and characterization of  $\text{PO}_4^{3-}$  intercalated Zn–Al–layered double hydroxide nanocontainer[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2016, 163(8): C495–C505.
- [25] LEAL D A, WYPYCH F, MARINO C E B. Zinc-layered hydroxide salt intercalated with molybdate anions as a new smart nanocontainer for active corrosion protection of carbon steel[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2020, 12(17): 19823–19833.
- [26] MARTINS R, OLIVEIRA T, SANTOS C, et al. Effects of a novel anticorrosion engineered nanomaterial on the bivalve *Ruditapes philippinarum*[J]. Environmental Science: Nano, 2017, 4(5): 1064–1076.
- [27] 顾传君, 马秀敏, 王秀通, 等. 表面改性水滑石的制备及其耐腐蚀性能研究[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2019, 31(1): 47–53.
- GU C J, MA X M, WANG X T, et al. Preparation and anti-corrosion property of surface modified hydrotalcite[J]. Corrosion Science and Protection Technology, 2019, 31(1): 47–53. (in Chinese)

## Improvement of the corrosion resistance performance of waterborne epoxy resin coatings by 2-mercaptobenzothiazole (MBT) intercalated Ca–Al layered double hydroxides

YAN JiaTong ZHAO JingMao\*

(College of Materials Science and Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

**Abstract:** Ca–Al layered double hydroxides (CaAl–MBT<sup>−</sup>–LDH) intercalated with 2-mercaptobenzothiazole (MBT) have been prepared by an ion-exchange method and added to epoxy resin in an attempt to improve the corrosion resistance of waterborne coatings. The CaAl–MBT<sup>−</sup>–LDH was characterized by X-ray diffraction (XRD), Fourier transform infrared spectroscopy (FT–IR) and scanning electron microscopy (SEM). The results showed that the corrosion inhibitor MBT was successfully intercalated into the LDH interlayer galleries, and CaAl–MBT<sup>−</sup>–LDH had a hexagonal-like platelet morphology. The corrosion resistance of epoxy resin coatings with a certain amount of CaAl–MBT<sup>−</sup>–LDH powder was evaluated by salt spray tests and immersion tests. The results showed that when the amount of CaAl–MBT<sup>−</sup>–LDH (CaAl–MBT<sub>0.08M</sub><sup>−</sup>–LDH) prepared with 0.08 mol/L MBT in epoxy resin was 2% (mass fraction), the coating showed no significant corrosion after 170 h of salt spray testing. After immersion in 3.5% (mass fraction) NaCl solution for 13 d, the interfacial charge transfer resistance  $R_{ct}$  of the epoxy coating with 2% CaAl–MBT<sub>0.08M</sub><sup>−</sup>–LDH remained as high as  $1.922 \times 10^6 \Omega \cdot \text{cm}^2$ , while that of the pure epoxy coating was only  $1.621 \times 10^3 \Omega \cdot \text{cm}^2$ . The above results show that the addition of a certain amount of CaAl–MBT<sup>−</sup>–LDH powder to epoxy resin can help to improve the corrosion resistance of waterborne coatings.

**Key words:** waterborne epoxy resin; Ca–Al layered double hydroxides; 2-mercaptobenzothiazole (MBT); corrosion resistance

(责任编辑: 于少云)