

引用格式:张俊,赵景茂,邵磊.富马酸根插层的 MgAl-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(2):62-71.

ZHANG Jun, ZHAO JingMao, SHAO Lei. Improvement of the anti-corrosion performance of waterborne epoxy resin coatings by fumarate-intercalated MgAl-layered double hydroxides[J]. Journal of Beijing University of Chemical Technology (Natural Science), 2022,49(2):62-71.

富马酸根插层的 MgAl-LDH 对水性环氧树脂涂层耐腐蚀性能的提升作用

张俊¹ 赵景茂^{1*} 邵磊²

(北京化工大学 1. 材料科学与工程学院; 2. 教育部超重力工程研究中心, 北京 100029)

摘要:使用超重力技术制备了富马酸根插层的镁铝层状双氢氧化物(LDH-Fu)浆液,经水热处理后得到LDH-Fu粉末。利用X射线衍射仪(XRD)、傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR)、X射线光电子能谱仪(XPS)及场发射扫描电子显微镜(FESEM)对LDH-Fu粉末进行了表征,结果表明与NO₃⁻插层的LDH(LDH-NO₃⁻)相比,LDH-Fu呈现出更加规则的六边形,并且分散性也更好。测试了富马酸根在0.01 mol/L NaCl溶液中从LDH层间释放的速度,结果表明LDH-Fu能对腐蚀性离子做出快速响应,并且能保持长时间的释放。将一定量的LDH-Fu添加到水性环氧树脂中,涂布在马口铁样板上,通过浸泡试验和盐雾试验测试了水性涂层的耐腐蚀性能,结果表明:在LDH-Fu添加量为0~7% (质量分数)的范围内,添加3% LDH-Fu的水性涂层具有最佳的防护性能;与添加3% LDH-NO₃⁻相比,添加3% LDH-Fu的水性涂层具有更好的耐腐蚀性能。

关键词:富马酸根;层状双氢氧化物;超重力技术;水性环氧树脂涂层;防腐蚀性能

中图分类号: TU561.67 **DOI:** 10.13543/j.bhxbzr.2022.02.008

引言

在金属表面覆盖有机涂层是延缓金属腐蚀的常见手段^[1],有机涂层在金属基材和腐蚀环境之间起着隔绝作用,可阻碍腐蚀介质渗透到金属表面^[2]。但是,有机涂料中含有的大量易挥发性有机物会对环境造成污染,不符合绿色环保的理念^[3]。水性涂料对环境较为友好,是未来涂料的发展趋势^[4]。但是水性涂料的耐腐蚀能力不如传统的有机溶剂涂料,限制了其广泛应用。

在水性涂层中添加适量的填料(如防腐颜料、纳米颗粒等)可有效提高水性涂层的防腐性能^[5-6]。层状双氢氧化物(layered double hydroxide, LDH)为二维层状结构,由带正电荷的金属氢氧化物、层间带负电荷的阴离子以及水分子组成^[7-8]。层间的阴

离子具有离子交换性,可捕获腐蚀性氯离子,也可插入不同的阴离子缓蚀剂,因此LDH可以作为缓蚀剂的纳米容器,用于水性涂层的长效防护^[9-10]。Mei等^[11]采用煅烧-再水化法制备了氨基苯甲酸酯插层的MgAl-LDH,电化学测试结果表明,水性环氧树脂中添加适量的氨基苯甲酸酯插层的MgAl-LDH可以明显提高水性涂层的耐腐蚀性能。Tabish等^[12]采用原位水热法合成了嵌入2-巯基苯并噻唑(MBT)的CaAl-MBT LDH,并作为填料掺入环氧树脂中,与纯树脂相比,添加2% CaAl-MBT LDH的环氧树脂可显著提高涂层的腐蚀防护能力。

富马酸钠是重要的食品添加剂和医药中间体,可用作食品调味料、富马酸亚铁原料和生化研究制剂。Lamaka等^[13]研究表明,富马酸钠对于金属的腐蚀具有抑制作用,提示如果将富马酸钠作为缓蚀剂插层到LDH中,有可能提升涂层的防腐性能。目前,还没有相关方面的研究报道。

超重力技术可以通过旋转产生大于重力加速度的向心加速度,能够强化粒子之间的扩散和传质过

收稿日期:2021-12-23

第一作者:男,1997年生,硕士生

*通信联系人

E-mail: jingmaozhao@126.com

程,与传统的搅拌釜式反应器(STR)相比,超重力技术可以制备出粒径更小、分布更窄的单分散纳米粒子^[14]。为了探究富马酸根插层的MgAl-LDH对水性涂层耐腐蚀性能的影响,本文采用超重力技术制备了富马酸根插层的LDH浆液,然后通过水热处理得到富马酸根插层的LDH粉末。将其添加到水性环氧树脂涂层中,通过浸泡试验和盐雾试验测试了涂层的耐腐蚀性能,以期在水性涂层找到性能优异的功能性填料。

1 实验部分

1.1 实验材料

采用马口铁作为基体,试样尺寸120 mm×50 mm×0.3 mm,用乙醇进行抛光和脱脂;六水合硝酸镁、九水合硝酸铝、氢氧化钠、富马酸钠,均为分析纯,北京市通广精细化工公司;水性环氧树脂(MU-601A)、固化剂(CU-2350),上海润碳新材料有限公司。

1.2 LDH的制备

将0.02 mol六水合硝酸镁和0.01 mol九水合硝酸铝溶解在50 mL去离子水中,配成溶液A。将适量氢氧化钠、0.4 g富马酸钠溶解在50 mL去离子水中,得到溶液B。按照文献^[14]的方法和工艺参数,采用自制的超重力旋转填充床(RPB)制备LDH粉末。得到的富马酸根插层的LDH粉末记为LDH-Fu。在溶液B中不添加富马酸钠,其他处理过程与上述方法相同,得到硝酸根插层的LDH粉末,记为LDH-NO₃⁻。

1.3 含有LDH的涂层的制备

将制备的LDH按不同的用量(LDH占水性环氧树脂的质量分数,下同)添加到环氧树脂中。搅拌5 min,使LDH在环氧树脂中分散均匀。加入固化剂(固化剂和环氧树脂的质量比为1:5),搅拌5 min,得到液体涂料。然后使用涂膜器将液体涂料涂覆在马口铁样板上,在室温下固化72 h,涂层干膜厚度约为40 μm。

1.4 表征与测试

采用X射线衍射仪(XRD)(XRD-6000型,日本岛津公司)测试样品的晶体结构,采用CuKα辐射(波长为0.154 18 nm),扫描范围5°~70°,扫描速率10(°)/min,管电压40 kV,管电流40 mA;采用傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR)(TENSOR27型,德国布鲁克公司)测试样品的表面基团,扫描范围4 000~400 cm⁻¹;采用X射线光电子能谱仪(XPS)(Thermo

Scientific K-Alpha,美国赛默飞世尔科技公司)分析样品表面成键情况;采用冷场发射扫描电子显微镜(FESEM)(HITACHI S-4700型,日本日立公司)观察样品的微观形貌;采用紫外分光光度计(UV1700PC型,中国上海奥西科学仪器有限公司)测定富马酸根的释放曲线:将2 mg LDH-Fu浸泡在10 mL 0.01 mol/L NaCl溶液中,在210 nm波长处测定离子交换反应前后溶液的吸光度,通过标准曲线得到富马酸根的浓度,绘制其释放曲线;通过附着力测试仪(PosiTest AT-M型,美国DeFelsko公司)测量涂层的附着力;使用接触角测量仪(OCA25型,德国DatePhysics Instruments GmbH公司)测量涂层的接触角。

1.5 浸泡试验

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,管内加入3.5%(质量分数,下同)NaCl溶液。涂层浸泡一定时间后,采用电化学工作站(Interface 1000型,美国Gamry公司)对涂层进行电化学测试。使用三电极体系,以铂电极为辅助电极,饱和甘汞电极(SCE)为参比电极,覆有涂层的马口铁为工作电极(有效接触面积为12.56 cm²)。以开路电位(OCP)为基准,在1 000 kHz~0.05 Hz的频率范围内进行电化学阻抗谱(EIS)测试,使用ZSimpWin软件对EIS数据进行拟合并计算EIS参数。

1.6 盐雾试验

涂层的划痕盐雾试验在盐雾箱(YWX/Q-150型,中国南京泰斯特试验设备有限公司)中进行。试验温度为35℃,电解液为5% NaCl溶液,pH保持在6.5~7.2。将带有划痕的涂层样板放入盐雾箱中进行盐雾试验,120 h后取出,观察基体表面的腐蚀情况并拍照记录。

2 结果与讨论

2.1 LDH的晶体结构

图1为LDH-Fu和LDH-NO₃⁻的XRD谱图。由结果可知,所有产物都出现了具有LDH特点的特征衍射峰,分别对应(003)、(006)、(009)、(110)、(113)晶面^[15-16],表明使用超重力技术成功合成了LDH。根据Bragg's定律,计算得到LDH-NO₃⁻的(003)晶面间距为0.88 nm。制备过程中引入富马酸钠后,由于富马酸根插入LDH结构的层间,导致LDH-Fu与LDH-NO₃⁻相比,(003)晶面的衍射峰

向左移到 9.38° , (003) 晶面的间距增加到 0.94 nm。由于富马酸根的离子半径比 NO_3^- 大, 晶面间距的增大说明富马酸根成功置换进入 LDH 层间。

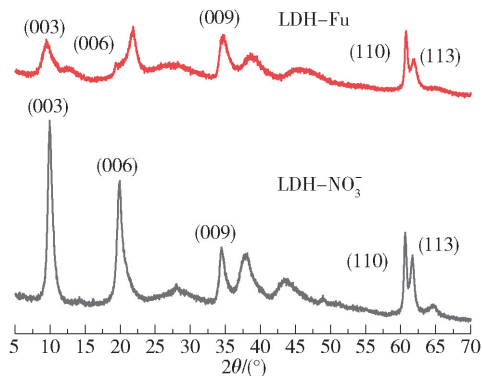


图1 LDH-Fu 和 LDH- NO_3^- 的 XRD 谱图

Fig. 1 XRD patterns of LDH-Fu and LDH- NO_3^-

2.2 LDH 的表面基团

图2为 LDH-Fu 和 LDH- NO_3^- 的 FT-IR 谱图。由结果可知, 这两种 LDH 粉末都具有典型的双金属氢氧化物的红外特征吸收峰, 分别在 3477 cm^{-1} 和 3469 cm^{-1} 处出现宽大的羟基和层间结晶水的氢键伸缩吸收带^[16-17]。LDH- NO_3^- 在 1380 cm^{-1} 附近出现 NO_3^- 吸收峰^[12], LDH-Fu 在 1583 cm^{-1} 处出现较强的 $\text{C}=\text{O}$ 伸缩振动特征峰, 证明富马酸根成功取代 NO_3^- , 插入 LDH 层间。

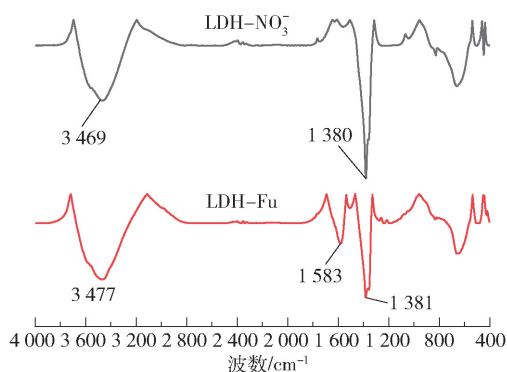


图2 LDH-Fu 和 LDH- NO_3^- 的 FT-IR 谱图

Fig. 2 FT-IR spectra of LDH-Fu and LDH- NO_3^-

2.3 LDH-Fu 的 XPS 表征结果

图3为 LDH-Fu 的高分辨 XPS 谱图。可以看出, $\text{C } 1s$ 在 289.18、286.48、285.18 eV 处的 3 个特定吸附峰分别归属于羰基碳 ($\text{C}=\text{O}$)、 $\text{C}-\text{O}$ 键、 $\text{C}-\text{C}$ 键^[18]。 $\text{O } 1s$ 在 533.48、532.78、531.98、531.38 eV 处的 4 个吸附峰分别对应 $\text{Mg}-\text{O}$ 键、羟基 ($-\text{OH}$)、羰基碳 ($\text{C}=\text{O}$)、 $\text{Al}-\text{O}$ 键^[7,19]。这些特征峰进一步

证实了 LDH-Fu 中含有富马酸根。

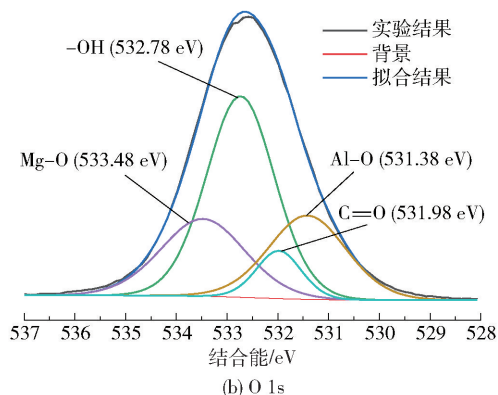
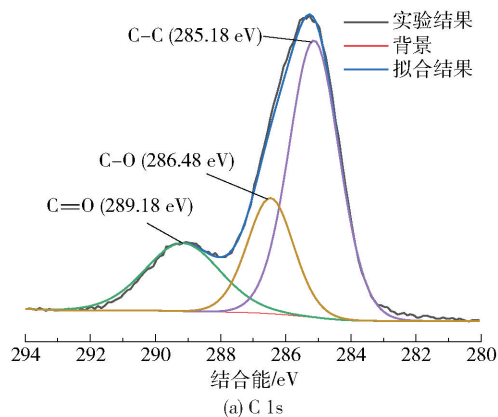


图3 LDH-Fu 的高分辨 XPS 谱图

Fig. 3 High resolution XPS spectra of LDH-Fu

2.4 LDH 的微观形貌

图4为 LDH-Fu 和 LDH- NO_3^- 的 FESEM 图。可以看出, 与硝酸根插层的 LDH 相比, 富马酸根插层的 LDH 呈现出更加规则的六边形, 并且分散性也更好。

2.5 富马酸根的释放曲线

图5为富马酸根在 0.01 mol/L NaCl 溶液中从 LDH 层间的释放曲线。富马酸根在 120 min 之前从 LDH 层间的释放速度较快, 释放量达到最大释放量的 90%; 在 120 min 后, 富马酸根的释放速度减小, 剩余的富马酸根缓慢释放。结果表明 LDH-Fu 具有良好的离子释放性能, 能够对腐蚀性离子做出快速响应, 同时也可以进行长时间的释放。

2.6 水性环氧树脂涂层的附着力与接触角

附着力能够体现出涂层性能的优劣, 附着力越大表明涂层和金属基体的结合力越强, 对金属基体的保护作用越好^[20-21]。图6为添加不同量 LDH-Fu 的水性环氧树脂涂层的附着力。结果表明, 随着 LDH-Fu 添加量的增加, 水性涂层的附着力逐渐增大。图7是添加不同量 LDH-Fu 的水性环氧树脂

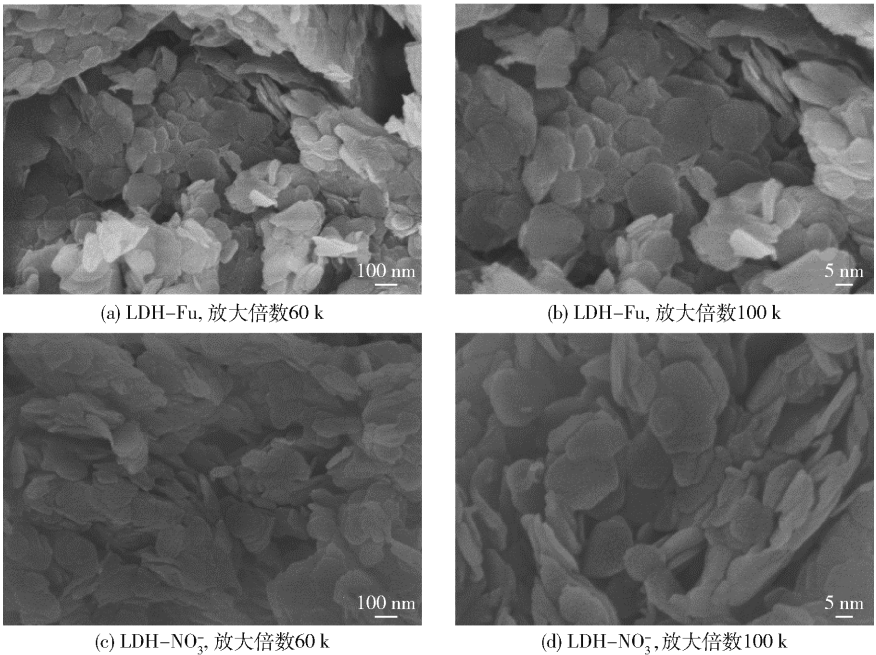


图 4 LDH-Fu 和 LDH-NO₃⁻ 的 FESEM 图

Fig. 4 FESEM images of LDH-Fu and LDH-NO₃⁻

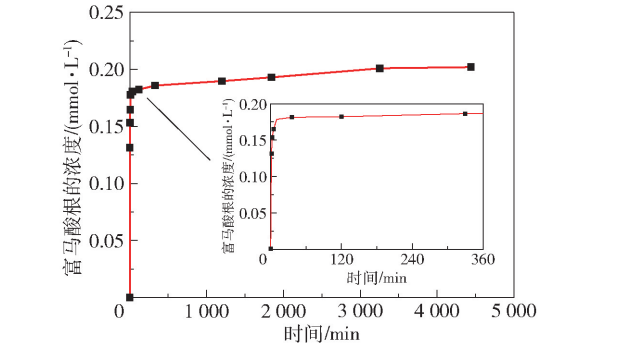


图 5 富马酸根在 0.01 mol/L NaCl 溶液中从 LDH 层间的释放曲线

Fig. 5 Release curve of fumarate from LDH inter-layer in 0.01 mol/L NaCl solution

涂层的接触角。由于制备的 LDH-Fu 具有亲水性,如果加入到涂层中,可能会增大涂层的亲水性,影响涂层的防腐蚀性能。结果表明,与纯环氧树脂涂层相比,LDH-Fu 的加入只是略微降低了涂层的接触

角,并没有明显提高涂层的亲水性。

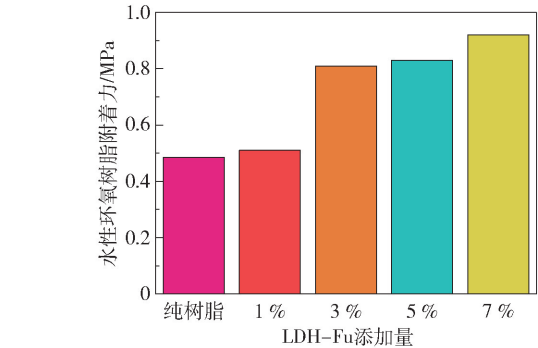


图 6 添加不同量 LDH-Fu 的水性环氧树脂涂层的附着力

Fig. 6 Adhesion of waterborne epoxy resin coatings with different amounts of LDH-Fu

2.7 浸泡试验结果

图 8 为添加不同量 LDH-Fu 的水性环氧树脂涂层在 3.5% NaCl 溶液中浸泡不同时间的 EIS。低频阻抗量通常用于评价涂层的耐蚀性,低频阻抗

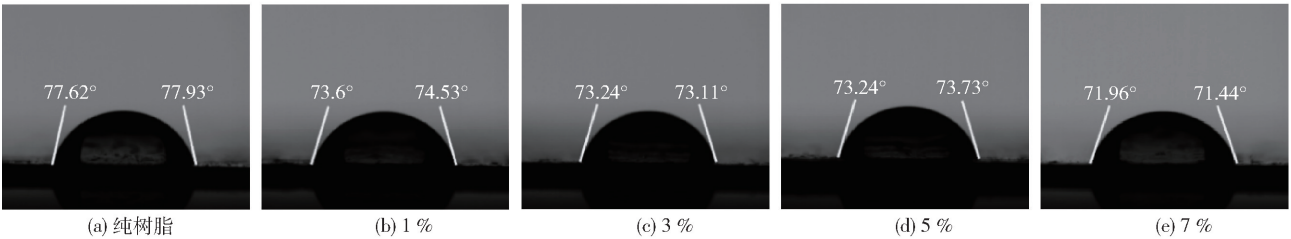


图 7 添加不同量 LDH-Fu 的水性环氧树脂涂层的接触角

Fig. 7 Contact angles of waterborne epoxy resin coatings with different amounts of LDH-Fu

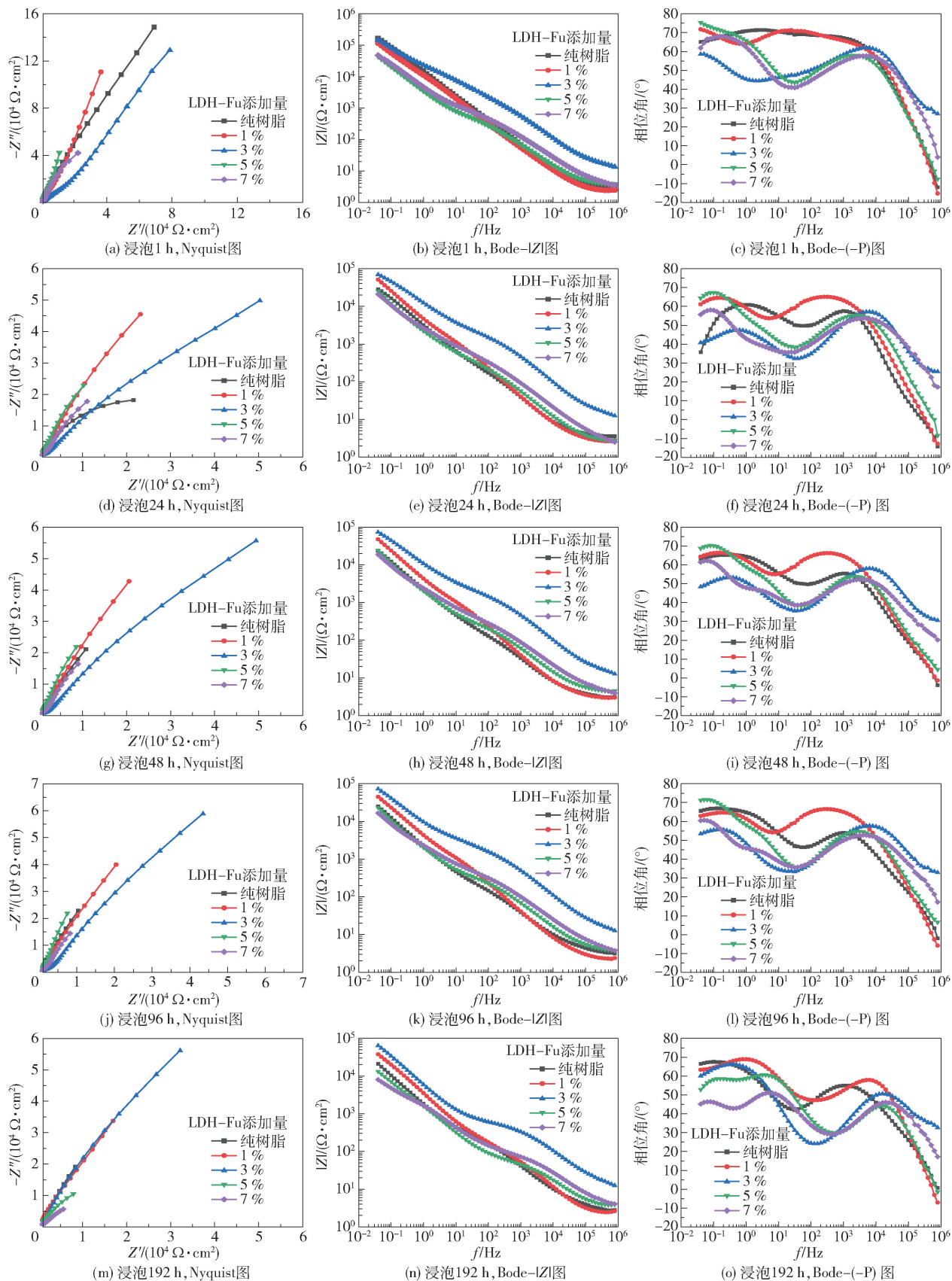


图8 添加不同量 LDH-Fu 的水性环氧树脂涂层在 3.5% NaCl 溶液中浸泡不同时间的 EIS

Fig.8 EIS of waterborne epoxy resin coatings with different amounts of LDH-Fu soaked in 3.5% NaCl solution for different times

模量越大,涂层的耐蚀性越好^[20]。可以看出:浸泡 1 h 后,Bode-|Z|图中添加 1% 和 3% LDH-Fu 的涂层的低频阻抗模量与纯树脂涂层相近;添加 5% 和 7% LDH-Fu 的涂层的低频阻抗值低于纯树脂涂层,原因是过多的 LDH-Fu 会在涂层中形成更多的缺陷。浸泡 24 h 后,所有样品的 Nyquist 图和 Bode-(-P)图中均显示出两个时间常数的特征,这表明腐蚀离子通过涂层的微孔和缺陷到达金属与涂层的界面。浸泡 96 h 后,腐蚀性离子进入涂层内部,Bode-|Z|图中所有涂层的低频阻抗模量降低;同时,Bode-(-P)图中的相位角和 Nyquist 图中的容抗弧半径也减小。浸泡 192 h 后,添加 7% LDH-Fu 的涂层的低频阻抗模量小于 $10^4 \Omega \cdot \text{cm}^2$,这可能是由于添加过量 LDH-Fu 引起的缺陷使涂层失去了保护作用;而此时添加 3% LDH-Fu 的涂层的低频阻抗模量仍然大于其他涂层,这证明了添加 3% LDH-Fu 的水性涂层能够更好地保护金属基体。

为了更好地了解水性环氧树脂涂层的电化学参数随浸泡时间的变化,使用 ZSimpWin 软件,选择图 9 所示的等效电路对获得的阻抗进行拟合。其中, R_s 为溶液电阻, R_p 为电解液渗入涂层引起的孔隙电阻, R_{ct} 为基体与溶液界面的电荷转移电阻, CPE_p 和 CPE_{dl} 分别为涂层电容和涂层-金属基体界面存在的双电层电容, Z_w 为 Warburg 扩散阻抗(表示扩散引起的电极表面阻抗值)。

图 10 为添加不同量 LDH-Fu 的水性环氧树脂涂层的孔隙电阻 R_p 和电荷转移电阻 R_{ct} 随浸泡时间的变化曲线。 R_p 是涂层防止腐蚀性离子通过的电阻,反映了涂层对溶液中腐蚀性离子的抗渗透能力,可用于表征涂层的防护性能^[22]。由图 10(a)可以

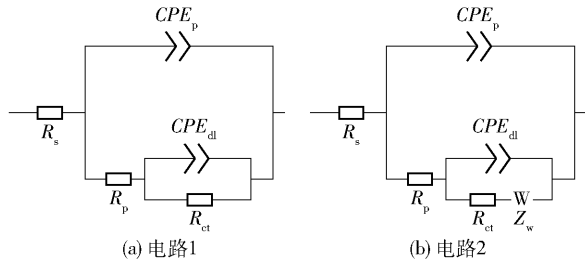


图 9 EIS 等效电路

Fig. 9 Equivalent circuits of EIS

看出,浸泡 1 h 后,添加 3% LDH-Fu 的涂层的 R_p 最大,纯树脂涂层的 R_p 最小。这是因为纯树脂涂层在固化过程中形成微孔,导致屏蔽效果减弱;添加 LDH-Fu 粉末可以增加腐蚀离子的扩散路径长度,抑制微孔和空穴的形成,同时将腐蚀离子吸收到中间层中,从而改善涂层的防腐性能。浸泡 24 h 后,LDH-Fu 添加量为 3%、5%、7% 的涂层的 R_p 均有不同程度的降低;而纯树脂涂层和 LDH-Fu 添加量为 1% 的涂层的 R_p 有所增加,这可能是由于浸泡过程中腐蚀产物堵塞微孔造成的。浸泡 192 h 后,添加 3% LDH-Fu 的涂层具有最大的孔隙电阻。

电荷转移电阻 R_{ct} 表示电荷通过金属表面的难度。 R_{ct} 越大,电荷通过金属表面的难度越大,金属的腐蚀速度越小^[23]。由图 10(b)可以看出,纯树脂涂层和添加 1% LDH-Fu 的涂层的 R_{ct} 整体上呈现出急剧增大和减小的波动趋势,这是因为腐蚀产物的产生暂时阻止了腐蚀离子的侵蚀,从而 R_{ct} 增大,然后腐蚀离子穿过腐蚀产物并继续与基体接触,因此 R_{ct} 减小。在浸泡 1~96 h 之间,添加 3% LDH-Fu 的涂层的 R_{ct} 呈上升趋势,这是因为 LDH-Fu 可

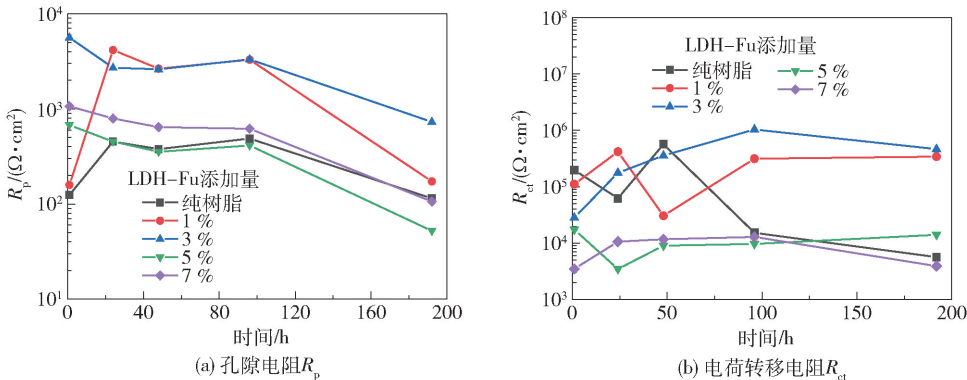


图 10 添加不同量 LDH-Fu 的水性环氧树脂涂层的孔隙电阻 R_p 和电荷转移电阻 R_{ct} 随浸泡时间的变化曲线

Fig. 10 The pore resistance R_p and charge transfer resistance R_{ct} of waterborne epoxy resin coatings with different amounts of LDH-Fu as a function of immersion time

以释放对碳钢具有缓蚀作用的富马酸根^[13];浸泡 192 h 后,其 R_{ct} 略有下降,此时 R_{ct} 为 $464.4 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}^2$,远大于纯树脂涂层的 R_{ct} ($5.66 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}^2$)。

以上结果表明,在 LDH-Fu 添加量为 0 ~ 7% 的范围内,添加 3% LDH-Fu 的水性涂层的防护性能最好,此时 LDH-Fu 粉末在树脂中均匀分散,填充涂层的微孔,同时吸收 Cl^- ^[24],释放出富马酸根,作用于涂层-金属基体界面,从而达到良好的防腐效果。

为了比较 LDH- NO_3^- 与 LDH-Fu 对涂层耐腐蚀性能的影响,分别将 3% LDH- NO_3^- 和 3% LDH-

Fu 添加到水性环氧树脂涂层中,随后对两组涂层进行浸泡试验,结果如图 11 所示。浸泡 1 h 后,这两种水性涂层的低频阻抗模量相差不大。对于添加 3% LDH- NO_3^- 的涂层,浸泡 24 h 后,其低频阻抗模量急剧下降;浸泡 24 ~ 96 h 时其低频阻抗模量保持稳定,这是因为此时腐蚀性离子进入涂层,与 LDH- NO_3^- 接触,并被置换到层间,从而起到了抑制腐蚀的效果;浸泡 192 h 后,由于 LDH- NO_3^- 层间 Cl^- 吸收达到饱和,导致 LDH- NO_3^- 不再吸收 Cl^- ,因此添加 3% LDH- NO_3^- 的涂层的低频阻抗模量降低。

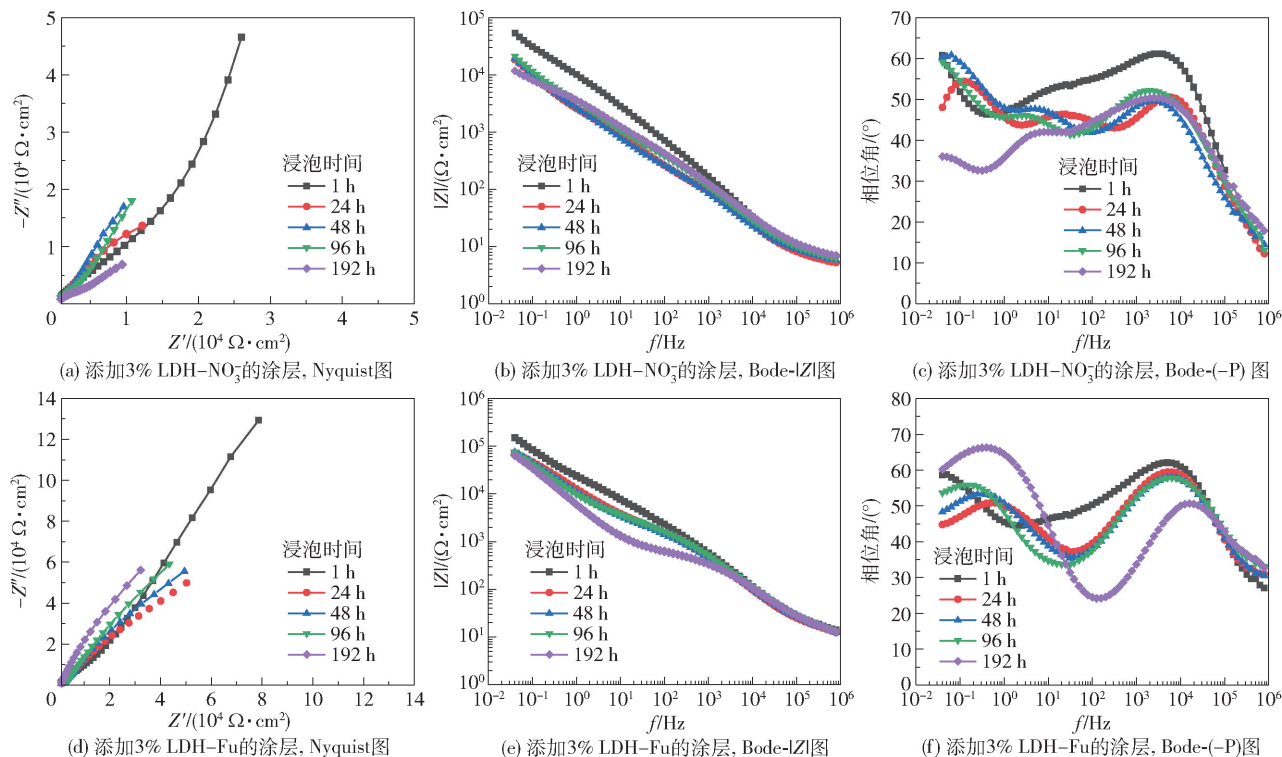


图 11 添加 3% LDH- NO_3^- 和添加 3% LDH-Fu 的水性环氧树脂涂层在 3.5% NaCl 溶液中浸泡不同时间的 EIS

Fig. 11 EIS of waterborne epoxy coatings with 3% LDH- NO_3^- and 3% LDH-Fu soaked in 3.5% NaCl solution for different times

对于添加 3% LDH-Fu 的涂层,浸泡 24 h 相比浸泡 1 h,其低频阻抗模量降低;在之后的浸泡过程中(24 ~ 192 h),其低频阻抗模量保持稳定,这是因为 LDH-Fu 能够将 Cl^- 吸收进层间,同时释放出富马酸根,起到了良好的缓蚀作用。由 2.5 节的富马酸根释放曲线可知,LDH-Fu 能够对腐蚀性介质快速响应,并且保持长时间的释放,从而使得在浸泡后期其低频阻抗模量能够保持稳定。浸泡 192 h 后,添加 3% LDH-Fu 的涂层的低频阻抗模量为

$64.74 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}^2$,大于添加 3% LDH- NO_3^- 的涂层的低频阻抗模量 ($11.69 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}^2$),结果表明与添加 3% LDH- NO_3^- 相比,添加 3% LDH-Fu 可以提高水性涂层的耐蚀性和使用寿命。

2.8 盐雾试验结果

采用盐雾试验测试了添加不同量 LDH-Fu 和添加 3% LDH- NO_3^- 的水性环氧树脂涂层的耐腐蚀性能,结果如图 12 所示。可以看出,所有涂层均具有不同程度的腐蚀。其中,纯树脂涂层的划痕腐蚀

较为严重,涂层被划伤后,涂层失去了屏蔽作用,腐蚀性离子渗透并与金属基体接触,导致腐蚀快速发生。涂层中添加 1%、3% 和 5% LDH-Fu 可减轻涂层的腐蚀程度,划痕处无严重腐蚀痕迹,这是因为当涂层受损时,LDH-Fu 可以吸收腐蚀离子并释放缓蚀离子,从而减缓腐蚀。当 LDH-Fu 的添加量为 3% 时,涂层的腐蚀程度最轻,表面几乎没有腐蚀痕迹。但是,当 LDH-Fu 的添加量为 7% 时,涂层的划痕腐蚀较为严重,并且其他区域存在大量的点蚀,原

因是填料过多导致环氧树脂不能完全包覆 LDH-Fu,或者 LDH-Fu 发生团聚,使涂层内部出现缺陷,破坏了涂层的屏蔽性能。虽然大量的 LDH-Fu 能够释放更多的缓蚀阴离子,但是缺陷的存在使得腐蚀介质极易扩散进入涂层-金属基体界面,因此涂层的腐蚀变得严重。另外,通过比较图 12(c) 和(f) 可以看出,添加 3% LDH-Fu 的涂层比添加 3% LDH-NO₃⁻ 的涂层具有更好的耐腐蚀性。以上结果与电化学试验结果一致。

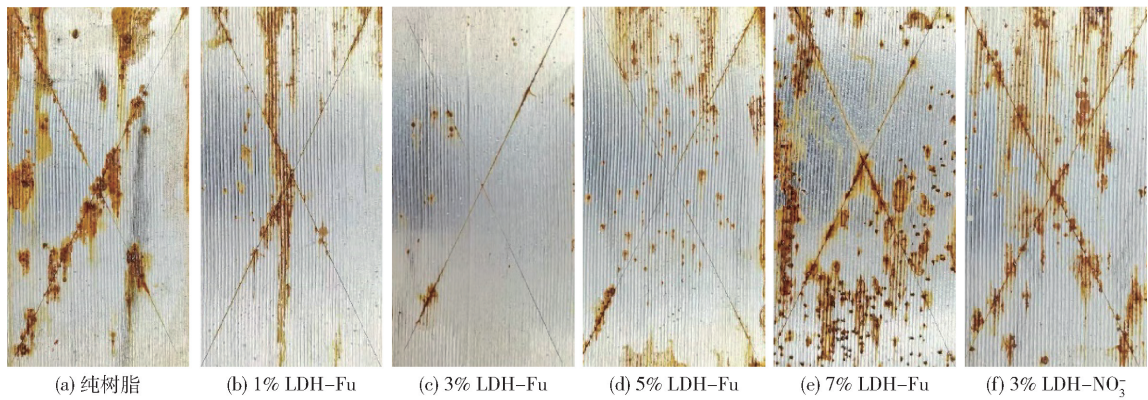


图 12 盐雾试验中添加不同量 LDH-Fu 和添加 3% LDH-NO₃⁻ 的水性环氧树脂涂层的实物图

Fig. 12 Actual images of waterborne epoxy resin coatings with different amounts of LDH-Fu and 3% LDH-NO₃⁻ in salt spray test

3 结论

- (1) 采用超重力技术成功制备了富马酸根插层的 LDH。与 LDH-NO₃⁻ 相比,LDH-Fu 呈现出更加规则的六边形,分散性也更好。
- (2) LDH-Fu 具有良好的离子释放性能,能对腐蚀性离子做出快速响应,同时能保持长时间的释放。
- (3) 在 LDH-Fu 添加量为 0 ~ 7% 的范围内,随着 LDH-Fu 添加量的增加,水性涂层的附着力逐渐增加,接触角略微降低。
- (4) 浸泡试验与盐雾试验表明:在本文实验范围内,添加 3% LDH-Fu 的水性涂层具有最佳的防护性能;与添加 3% LDH-NO₃⁻ 相比,添加 3% LDH-Fu 的水性涂层具有更好的耐蚀性。

参考文献:

[1] 栾浩, 孟凡帝, 刘莉, 等. 间苯二胺-氧化石墨烯/有机涂层的制备及防腐性能研究[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2021, 41(2): 161 - 168.
LUAN H, MENG F D, LIU L, et al. Preparation and anticorrosion performance of *m*-phenylenediamine-gra-

phene oxide/organic coating[J]. Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection, 2021, 41(2): 161 - 168. (in Chinese)
[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] 李伟华, 刘晓杰, 樊伟杰, 等. 负载植酸钠的壳聚糖微球改性水性涂层制备及防腐性能研究[J]. 表面技术, 2017, 46(11): 1 - 5.
LI W H, LIU X J, FAN W J, et al. Preparation and anti-corrosion property of water-based coatings modified with chitosan microspheres loaded with sodium phytate [J]. Surface Technology, 2017, 46(11): 1 - 5. (in Chinese)
[4] 张晨, 朱占勃, 赵景茂. 两种水性聚氨酯涂层在 3 种加速老化试验中的性能对比[J]. 表面技术, 2021, 50(10): 330 - 336.
ZHANG C, ZHU Z B, ZHAO J M. Property comparison of two water-based polyurethane coatings in three acceler-

- ated aging experiments[J]. Surface Technology, 2021, 50(10): 330–336. (in Chinese)
- [5] 安成强, 李庆鲁, 郝建军. 纳米二氧化钛硅烷接枝密度对水性环氧涂层耐蚀性能的影响[J]. 表面技术, 2020, 49(3): 248–254, 339.
- AN C Q, LI Q L, HAO J J. Effect of grafting density of nano-TiO₂ silane on corrosion resistance of waterborne epoxy coatings[J]. Surface Technology, 2020, 49(3): 248–254, 339. (in Chinese)
- [6] 高燕, 刘成宝, 任思明, 等. 色氨酸功能化石墨烯改性水性环氧涂层的耐蚀行为研究[J]. 表面技术, 2018, 47(12): 263–269.
- GAO Y, LIU C B, REN S M, et al. Corrosion resistance of modified waterborne epoxy coating by tryptophan functionalized graphene[J]. Surface Technology, 2018, 47(12): 263–269. (in Chinese)
- [7] KUMARI P, PAL B, DAS R K. Superior adsorptive removal of eco-toxic drug diclofenac sodium by Zn–Al LDH· α Bi₂O₃ layer double hydroxide composites[J]. Applied Clay Science, 2021, 208(1): 106119.
- [8] HU J L, GAN M Y, MA L, et al. Preparation and enhanced properties of polyaniline/grafted intercalated ZnAl–LDH nanocomposites[J]. Applied Surface Science, 2015, 328: 325–334.
- [9] SU Y, QIU S H, YANG D P, et al. Active anti-corrosion of epoxy coating by nitrite ions intercalated MgAl LDH[J]. Journal of Hazardous Materials, 2020, 391(21): 122215.
- [10] SERDECHNOVA M, SALAK A N, BARBOSA F S, et al. Interlayer intercalation and arrangement of 2-mercaptobenzothiazolate and 1, 2, 3-benzotriazolate anions in layered double hydroxides: *in situ* X-ray diffraction study[J]. Journal of Solid State Chemistry, 2016, 233: 158–165.
- [11] MEI Y J, XU J X, JIANG L H, et al. Enhancing corrosion resistance of epoxy coating on steel reinforcement by aminobenzoate intercalated layered double hydroxides[J]. Progress in Organic Coatings, 2019, 134: 288–296.
- [12] TABISH M, ZHAO J M, WANG J B, et al. Improving the corrosion protection ability of epoxy coating using CaAl LDH intercalated with 2-mercaptobenzothiazole as a pigment on steel substrate[J]. Progress in Organic Coatings, 2022, 165: 106765.
- [13] LAMAKA S V, VAGHEFINAZARI B, MEI D, et al. Comprehensive screening of Mg corrosion inhibitors[J]. Corrosion Science, 2017, 128: 224–240.
- [14] 张俊, 赵景茂, 邵磊, 等. 超重力法制备的 LDH 涂层对镁合金耐蚀性的提升作用[J]. 北京化工大学学报(自然科学版), 2021, 48(6): 17–24.
- ZHANG J, ZHAO J M, SHAO L, et al. Improvement effect of LDH coating prepared by the high gravity method on corrosion resistance of magnesium alloy[J]. Journal of Beijing University of Chemical Technology (Natural Science), 2021, 48(6): 17–24. (in Chinese)
- [15] SUBASRI R, RAJU K R C S, REDDY D S, et al. Environmentally friendly Zn–Al layered double hydroxide (LDH)-based sol–gel corrosion protection coatings on AA 2024–T3[J]. Journal of Coatings Technology and Research, 2019, 16(5): 1447–1463.
- [16] LI W H, LIU A, TIAN H W, et al. Controlled release of nitrate and molybdate intercalated in Zn–Al–layered double hydroxide nanocontainers towards marine anticorrosion applications[J]. Colloid and Interface Science Communications, 2018, 24: 18–23.
- [17] LI D D, WANG F Y, YU X, et al. Anticorrosion organic coating with layered double hydroxide loaded with corrosion inhibitor of tungstate[J]. Progress in Organic Coatings, 2011, 71: 302–309.
- [18] WU W, SUN X, ZHU C L, et al. Biocorrosion resistance and biocompatibility of Mg–Al layered double hydroxide/poly-L-glutamic acid hybrid coating on magnesium alloy AZ31[J]. Progress in Organic Coatings, 2020, 147: 105746.
- [19] ZONG P F, SHAO M, CAO D L, et al. Synthesis of potential Ca–Mg–Al layered double hydroxides coated graphene oxide composites for simultaneous uptake of europium and fulvic acid from wastewater systems[J]. Environmental Research, 2021, 196: 110375.
- [20] 张永兴, 陈守刚, 李航, 等. 氮化硅掺杂环氧树脂复合涂层的制备及耐腐蚀性能研究[J]. 表面技术, 2018, 47(1): 100–108.
- ZHANG Y X, CHEN S G, LI H, et al. Preparation of silicon nitride doped epoxy-based composite coatings and their corrosion resistance[J]. Surface Technology, 2018, 47(1): 100–108. (in Chinese)
- [21] BAHLAKEH G, RAMEZANZADEH B, RAMEZANZADEH M, et al. Cerium oxide nanoparticles influences on the binding and corrosion protection characteristics of a melamine-cured polyester resin on mild steel: an experimental, density functional theory and molecular dynamics simulation study[J]. Corrosion Science, 2017, 118: 69–83.
- [22] YU D Y, WEN S G, YANG J X, et al. RGO modified

ZnAl-LDH as epoxy nanostructure filler; a novel synthetic approach to anticorrosive waterborne coating[J]. Surface & Coatings Technology, 2017, 326: 207-215.

[23] HAYATDAVOUDI H, RAHSEPAR M. Smart inhibition action of layered double hydroxide nanocontainers in zinc-rich epoxy coating for active corrosion protection of carbon steel substrate[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2017, 711: 560-567.

[24] TEDIM J, KUZNETSOVA A, SALAK A N, et al. Zn-Al layered double hydroxides as chloride nanotraps in active protective coatings[J]. Corrosion Science, 2012, 55: 1-4.

Improvement of the anti-corrosion performance of waterborne epoxy resin coatings by fumarate-intercalated MgAl-layered double hydroxides

ZHANG Jun¹ ZHAO JingMao^{1*} SHAO Lei²

(1. College of Materials Science and Engineering; 2. Research Center of the Ministry of Education for High Gravity Engineering and Technology, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: Fumarate-intercalated Mg-Al layered double hydroxide (LDH-Fu) slurries have been prepared by high gravity technology, and LDH-Fu powder was obtained after hydrothermal treatment. The LDH-Fu powder was characterized by X-ray diffraction (XRD), Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and field emission scanning electron microscopy (FESEM). The results showed that LDH-Fu exhibited more regular hexagons and better dispersion compared to NO₃⁻-intercalated LDH (LDH-NO₃⁻). The release rate of fumarate from the LDH interlayer galleries in 0.01 mol/L NaCl solution was measured, and the results showed that LDH-Fu could respond quickly to corrosive ions and maintain a long-term release. A certain amount of LDH-Fu was added to the waterborne epoxy resin and coated on a tinplate sample. The corrosion resistance of the waterborne coating was tested by immersion tests and salt spray tests. The results showed that in the range of LDH-Fu addition of 0-7% (mass fraction), the waterborne coating with 3% LDH-Fu has the best corrosion protection performance. Compared with the addition of 3% LDH-NO₃⁻, the waterborne coating with 3% LDH-Fu has better corrosion resistance.

Key words: fumarate; layered double hydroxides; high gravity technology; waterborne epoxy resin coating; corrosion resistance

(责任编辑: 于少云)