

http://pmse.scu.edu.cn

高度取向磷酸锆/环氧树脂纳米复合涂层的防腐蚀性能

雷凡¹, 冯民生¹, 李涛¹, Hung-Jue Sue², 李姜³

(1. 成都大学机械工程学院, 四川 成都 610106; 2. Polymer Technology Center, Department of Materials Science and Engineering, Texas A & M University, College Station, TX 77843-3123, USA; 3. 高分子材料工程国家重点实验室(四川大学) 四川大学 高分子研究所, 四川 成都 610065)

摘要: 针对金属防腐蚀的需求, 采用简单的喷涂法在金属基底上制备了高度取向磷酸锆/环氧树脂纳米复合涂层。利用透射电镜和X射线衍射分析探究了复合涂层中磷酸锆纳米粒子的分散形貌, 采用电化学交流阻抗谱和动电位极化曲线等测试评价了复合涂层的防腐蚀性能和其作用机理。结果表明, 高度取向的磷酸锆纳米粒子可有效地增加水、氧气、电解液的扩散路径, 改善涂层的防腐蚀性能。此外, 该绝缘涂层也可进一步阻止腐蚀介质的迁移, 增加涂层电阻, 显著提高环氧树脂涂层对金属基底的长期防护性能。

关键词: 环氧树脂; 磷酸锆; 高度取向; 防腐蚀性能

中图分类号:

文献标识码: A

文章编号: 1000-7555(2024)04-000

金属材料因其所处的环境发生电化学或化学反应而导致的破坏或变质, 这种现象称为腐蚀。金属材料的腐蚀问题遍及国民经济的各个领域, 从日常生活到交通运输、冶金、化工、机械等, 从尖端科学技术到国防工业, 凡是用到金属材料的领域, 都存在着不同程度的腐蚀问题^[1-3]。据美国 National Association of Corrosion Engineers (NACE) 统计, 美国金属腐蚀导致的直接经济损失每年平均超过了1万亿美元, 并且所造成的经济损失正在逐年增加^[4,5]。

环氧树脂因其分子结构中含有活性环氧基及羟基等强极性基团, 使得涂层具有优异的附着力。此外, 环氧树脂在固化后, 内部交联的网络结构使其具有良好的耐化学腐蚀性能, 因此, 环氧树脂涂层广泛应用于工业防腐蚀涂层保护。在环氧树脂基体中引入层状纳米粒子可以进一步有效阻止氧气、水、离子等的渗透, 提高涂层的物理力学性能, 具有广阔的应用和研究前景^[6-9]。目前已有诸多研究者在高分子涂层中引入层状纳米粒子来提高其涂层的防腐蚀性

能^[10-13], 例如, Ramezanzadeh^[14]等采用溶液共混制备了改性和未改性黏土/环氧树脂涂层, 研究表明, 经过超支化聚合物改性后的黏土具有更为优异的防腐蚀性能, 这是因为超支化聚合物不仅能够促进黏土在环氧树脂中的分散, 并且能避免复合材料在固化、受热、冷却过程中的收缩, 减少了涂层内部的泡孔和缺陷, 进一步阻止了电解腐蚀液的渗入。此外, 改性后的黏土/环氧树脂涂层与金属基底有更好的粘接性能, 避免了涂层在使用过程中因脱落而失效。然而, 在大部分的研究中因黏土处于团聚的状态, 即使剥离后也处于无规均匀分散的状态, 如何进一步提高层状纳米粒子在聚合物基体的分散度、取向度, 一直都是研究者们追求的重中之重。

本文主要采用合成的磷酸锆(ZrP)层状纳米粒子, 选用合适的表面活性剂修饰ZrP, 将其引入环氧树脂基体, 考察了ZrP层状纳米粒子在复合涂层中的分散形貌并探讨了复合材料涂层的防腐蚀性能及其作用机理。之前的研究工作表明^[15,16], 当ZrP粒子采

doi: 10.16865/j.cnki.1000-7555.2024.0071

收稿日期: 2023-06-14

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51873112); 成都大学人才引进项目(2081923089); 四川省大学生创业训练计划(S202311079009X)

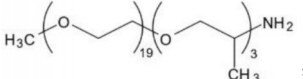
通讯联系人: 李姜, 主要从事高分子新型加工和高分子材料的高性能功能化研究, E-mail: li_jiang@scu.edu.cn

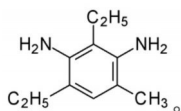
用合适的表面活性剂插层剥离后,在环氧树脂中的质量分数达到10%(体积分数为4.4%)时,ZrP层状纳米粒子会在环氧树脂体系中发生液晶相转变行为,使得固化后复合涂层中ZrP呈现高度有序的剥离状态,这种高度有序的结构具有更为优异的防腐蚀性能^[17]。ZrP层状纳米粒子含量对复合涂层防腐蚀性能的影响与ZrP在环氧树脂中的分散状态有关。根据以往的研究表明^[18],当ZrP在环氧树脂中处于均匀分散的状态时,随着ZrP含量的增加,复合材料的氧气渗透系数明显下降,防腐蚀性能可得到明显改善。但是,当进一步增加ZrP体积分数至2%时,ZrP会在环氧树脂中形成团聚体,这些团聚体与环氧树脂基体的界面粘接性能弱,此时复合材料的氧气渗透系数下降不明显,复合体系的防腐蚀性能呈现下降趋势。在本文中,ZrP的质量分数达到了10%,此时的体积分数为4.4%,这在一般层状纳米粒子添加聚合物体系中属于较高含量。而如何在此高含量情况下,提高ZrP片层纳米粒子在环氧树脂基体的分散度和取向度,从而使片层纳米粒子高效发挥其阻隔效应,提高复合涂层的防腐蚀性能是本研究的难点之一。因此,在本文中,将采用溶液法中的喷涂法制备高含量、完全剥离、高度取向的ZrP/环氧树脂复合材料涂层,并对复合涂层的防腐蚀性能及其防腐蚀机理进行了研究。

1 实验部分

1.1 原料及试剂

α 磷酸锆:其分子式结构为 $Zr(HPO_4)_2 \cdot H_2O$,简称为ZrP(ZrP层状纳米粒子采用氧氯化锆($ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$,98%,Aldrich)和磷酸(85%,EM Science)合

成);M1000:化学结构为,相对分子质量约为1000,Huntsman化学公司生产;双酚-F型的环氧树脂(DER 354):由DOW Chemical捐赠,环氧值为0.59;固化剂Epikure W:由Momentive化学公司捐赠,化学结构为



1.2 合成过程

1.2.1 ZrP的合成和剥离:采用回流法制备ZrP层状纳米粒子,首先将20.0 g $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ 和200 mL 3.0 mol/L H_3PO_4 在玻璃瓶中常温搅拌2 h,使得 $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ 充分均匀的分散在酸溶液中,然后升温至110 °C,反应24 h。反应完成后,将得到的产品搜集并用去离子水在 1×10^4 r/min转速离心,洗涤3次。ZrP的剥离采用预先将ZrP与表面活性剂M1000以摩尔比1:1在丙酮溶液中共混,然后将共混溶液超声。最后,将共混物溶液在 1×10^4 r/min离心30 min移除没有剥离的ZrP(下层沉淀),再将上层清液在 2×10^4 r/min离心2 h,得到沉淀物重新分散于丙酮中,控制ZrP的浓度约为20 mg/mL。之前有文献报道这种表面活性剂能有效地插层ZrP,致使其在丙酮溶剂中分散成单片层的晶体结构^[19],并能在环氧树脂中保持较好的分散结构。

1.2.2 不同环氧树脂涂层体系的制备:将DER 354与Epikure W按质量比3.76共混制备纯环氧树脂样品。然后采用以下步骤制备剥离后的ZrP在复合材料中质量分数约10%的样品。首先,将2.33 g DER 354单体溶于5 mL丙酮溶剂,超声,形成澄清溶液。然后将环氧树脂单体溶液逐滴加入0.5 g ZrP溶液中,并将共混物溶液搅拌4 h。之后,将0.62 g固化剂Epikure W加入共混物溶液并搅拌。为了得到合适的适用于喷涂的黏度,通过旋转蒸发器调控得到20%固体含量的丙酮溶液,并将样品记为DER 354-Epikure W-ZrP。作为对比样的DER 354-Epikure W体系也采用上述方法制备。

1.2.3 在金属基底上涂覆不同环氧树脂涂层:将上述制备的DER 354-Epikure W-ZrP溶液载入喷枪(Master Airbrush G444-SET,针形喷嘴0.5 mm and Royal Mini Air Compressors, TC-20B,流速23 L/min),缓慢地来回地喷涂钢金属基底,得到厚度60 μ m的DER 354-Epikure W-ZrP涂层,DER 354-Epikure W涂层也采用上述相同的方法制备。但因为DER 354-Epikure W涂层中没有添加ZrP粒子,体系的黏度较低,因此需制备厚度约为150 μ m的涂层,才能得到可以用于防腐蚀性能测试的均匀涂层形貌。(值得一提的是,在保证涂层质量的情况下,涂层越厚,防腐蚀性能越佳。在本文中,纳米复合涂层

的厚度远小于环氧树脂涂层厚度,但却表现出更好的防腐蚀性能,这足以说明该纳米复合涂层具有优异的防腐蚀性能。)涂层固化的程序:先在40℃烘箱中等温1 h 移除丙酮溶剂,然后120℃等温2 h,177℃等温4 h,最后200℃等温6 h。

1.3 测试与表征

1.3.1 X射线衍射分析(XRD):为了考察ZrP粒子在不同的环氧树脂体系中的分散,采用X射线衍射分析分别测试得到不同薄膜的衍射图。X射线衍射仪型号为Bruker D8。靶材Cu-K α 辐射($\lambda=0.15418$ nm), 2θ 扫描范围为 $-1.5^{\circ}\sim 45^{\circ}$,扫描速率为 $2(^{\circ})/\text{min}$ 。

1.3.2 激光扫描共聚焦显微镜(LSCM):为考察不同涂层的表面粗糙度,采用激光扫描共聚焦显微镜(美国Keyence VK9700 Violet)测得薄膜的表面形貌。然后利用仪器自配的VK分析图片软件,测得涂层的表面粗糙度。

1.3.3 流变性能分析:流变学实验使用ARES-G2(美国TA Instruments)进行应变控制旋转流变测试,测量温度用强制对流烘箱控制在恒定温度25℃,测试用的平行板直径为25 mm。

1.3.4 透射电镜(TEM)分析:为了考察ZrP粒子在

不同环氧树脂体系中的分散,将不同的薄膜预先包埋在室温固化的环氧树脂中,采用钻石刀超薄冷冻切片得到80 nm的薄片。将薄片置于铜网上,用于透射电镜分析(日本JEOL 2010),其加速电压为200 kV。

1.3.5 动电位极化曲线:动电位极化曲线采用Reference 600™ Potentiostat (Gamry Instruments, 美国)电化学工作站进行测试。采用三电极系统,大面积的Pt片和饱和甘汞电极分别作为辅助电极和参比电极,工作电极上浸泡的圆形样品的直径为5 mm,在测试过程中保持恒定,测试的电解液为质量分数3.5% NaCl溶液。开始测试前,工作电极需在电解液中浸泡30 min,使得电极表面达到稳定状态,每次实验至少重复3次,保证数据的重复性和准确性。动电位极化曲线的扫描区间为 $-1.5\sim 1.5$ V,扫描速率为1 mV/s。采用GamryEchem Analyst™软件分析和拟合极化曲线,得到自腐蚀电位(E_{corr})和腐蚀电流(I_{corr})。

1.3.6 电化学交流阻抗谱:电化学交流阻抗谱通过上述Reference 600™ Potentiostat (Gamry Instruments, 美国)电化学工作站测试得到。同样采用三电极系统,大面积的Pt片和饱和甘汞电极分别作为辅助电

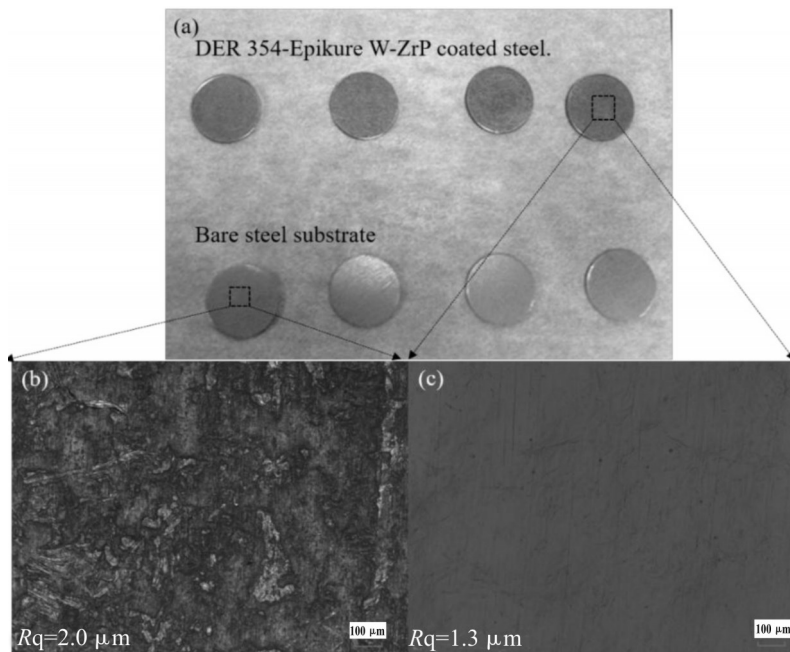


Fig. 1 (a) Images showing DER 354-Epikure W-ZrP coated steel and bare steel substrate; VLSCM image and surface roughness measurements of virgin surfaces for (b) bare steel substrate and (c) DER 354-Epikure W-ZrP coated steel

极和参比电极,工作电极上浸泡的圆形样品的直径为5 mm,在测试过程中保持恒定,测试的电解液为质量分数3.5% NaCl溶液。每次实验至少重复3次,工作电极上扰动振幅为5 mV,频率为0.1 Hz~100 kHz。

2 结果与讨论

2.1 环氧树脂磷酸锆复合涂层的形貌表征

Fig.1(a)显示的是经过喷涂前后的金属基底,对比Fig.1(b)和Fig.1(c)可以发现,原始钢的表面结构较为粗糙,其表面粗糙度为2.0 μm 。经过复合涂层涂覆之后,样品的表面粗糙度明显下降,其表面粗糙度为1.3 μm ,且涂层表面光滑平整,没有明显的缺陷和孔洞,这在外观上表明该复合体系可用于金属表面涂层防护。

为了考察ZrP粒子在环氧树脂体系中的分散, Fig.2给出了复合材料薄膜和原始ZrP粉末的衍射图。从图中可以看出,环氧树脂复合材料薄膜并没有出现原始ZrP粉末的(001)晶面衍射峰,说明ZrP粒子在体系中没有团聚结构的存在,处于完全剥离的状态。为进一步地观察ZrP在复合材料中具体的分散形貌,后面将采用TEM进一步地对复合材料断面进行表征。

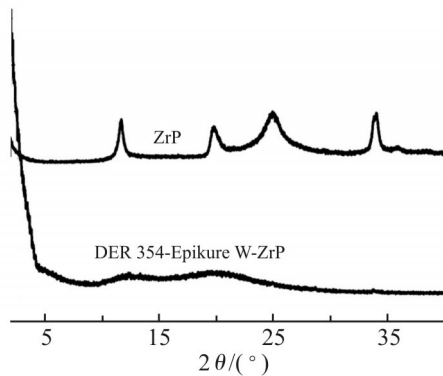


Fig. 2 XRD results showing DER 354-Epikure W-ZrP and pristine ZrP powder

从Fig.3中的TEM图可知,ZrP粒子均完全剥离、单片层的分散在环氧树脂基体中,这是因为M1000和ZrP之间存在着强烈的氢键相互作用,此外,固化剂Epikure W芳香胺的位阻效应阻止了其于ZrP粒子交联网络结构的形成,ZrP粒子可自组装的沿着聚合物基底取向排列。由此还可以看到,剥离

的ZrP粒子在环氧树脂中均匀的分散,并且沿着基底呈现高度取向状态。高度取向仿生贝壳结构的形成主要基于层状纳米粒子在溶液中的液晶相转变行为。这种刚性胶体粒子的液晶相转变是一个熵致相变过程,随着粒子各向异性越强,液晶相转变现象越容易发生,并且发生相转变的临界体积分数也将逐渐降低。一般纳米粒子的引入会使得复合体系的黏度增加,导致涂层施工黏度太大,流动性差,容易造成桔皮现象,下面将采用流变测试中的稳态剪切模式表征复合体系在没有添加固化剂时的黏度。

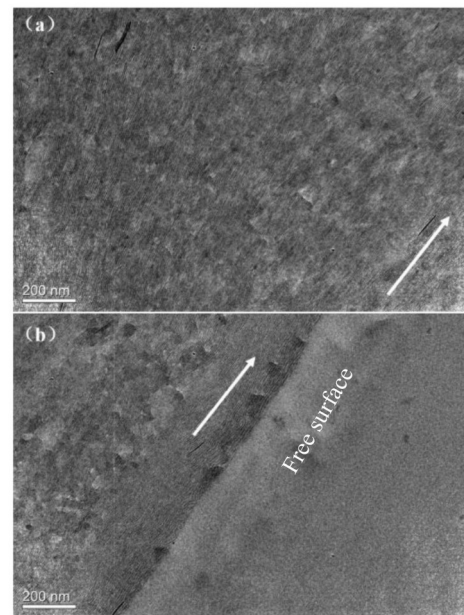


Fig. 3 (a, b) TEM images of DER 354-Epikure W-ZrP coating

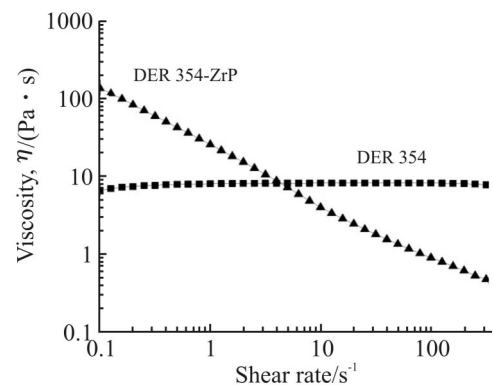


Fig. 4 Steady-state viscosity as a function of applied shear rate

Fig.4给出了复合体系在没有添加固化剂时的稳态剪切行为。从图中可以看出,复合体系具有明显的剪切变稀行为,当剪切速率从0.1 s^{-1} 增加到100 s^{-1} 时,复合体系黏度下降了2个数量级,并且远低于纯

环氧树脂的黏度。这是因为在该临界体积分数时, ZrP发生了液晶相转变行为,在复合体系中具有高度取向的结构。有文献报道过,在临界体积分数时复合体系的黏度具有明显的剪切变稀行为^[20],这可解决喷涂加工过程中因引入纳米粒子导致复合体系黏度增加的问题,降低复合涂层施工黏度,提高涂层的表面质量。

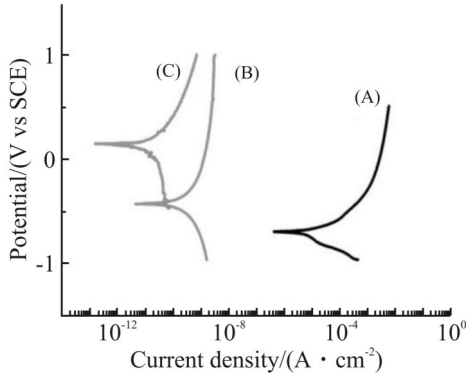


Fig. 5 Potentiodynamic polarization results for (A) bare steel, (B) DER 354-Epikure W coated steel, (C) DER 354-Epikure W-ZrP coated steel

2.2 环氧树脂磷酸锆复合涂层的防腐蚀性能

为深入探讨环氧树脂磷酸锆涂层的防腐蚀机理,对未涂覆和涂覆后的金属板进行了电化学动态极化曲线和电化学交流阻抗谱测试。Fig.5给出了不同样品的极化曲线,Tab.1列出了不同样品的 E_{corr} 和 I_{corr} 。一般来讲, E_{corr} 正移代表防腐蚀性能提高,而 I_{corr} 代表阴极与阳极化学反应的强弱。对比阳极、阴极分支的极化曲线可知,添加涂层后,两分支的电流密度均明显减小,这表明涂层的添加有利于同时抑制阴极和阳极的化学反应过程。没有添加涂层的金属板自腐蚀电位为 -0.726 V,电流密度为 $15.4 \mu\text{A}/\text{cm}^2$,添加 DER 354-Epikure W 和 DER 354-Epikure W-ZrP 涂层后,其自腐蚀电位分别正移至 -0.456 V 和 0.130 V,其腐蚀电流分别为 $9.5 \times 10^{-3} \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 和 $1.2 \times 10^{-4} \mu\text{A}/\text{cm}^2$,DER 354-Epikure W-ZrP 涂层的自腐蚀电位最正,并且腐蚀电流最小,说明此涂层的防腐蚀效果最好。纯环氧树脂 DER 354-Epikure W 涂层的防腐蚀性能提高可能是因为喷涂过程中,涂层可以均匀的覆盖在金属板表面,将金属板基底表面的孔洞或刮痕喷平,得到光滑的涂层表面。并且,纯的环氧树脂涂层厚度约为 $150 \mu\text{m}$,也能部分阻止氧

气、水、电解液的渗入,一定程度上能阻止电化学腐蚀反应的进行。DER 354-Epikure W-ZrP 涂层的防腐蚀性能最好是因为涂层中完全剥离、高度取向的 ZrP 层状纳米粒子能有效地阻止氧气、水、电解液的渗入^[16]。并且,此处 ZrP 粒子分散得更加均匀、取向度更高,使得腐蚀介质与金属难以接触,阻止了腐蚀电路的形成。

Tab. 1 corrosion potential (E_{corr}) and corrosion current density (I_{corr}) obtained from potentiodynamic polarization result

Sample	E_{corr}/V	$I_{corr}/(\mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2})$
Bare steel (A)	-0.726	15.4
DER 354-Epikure W coated steel (B)	-0.456	9.5×10^{-3}
DER 354-Epikure W-ZrP coated steel (C)	0.130	1.2×10^{-4}

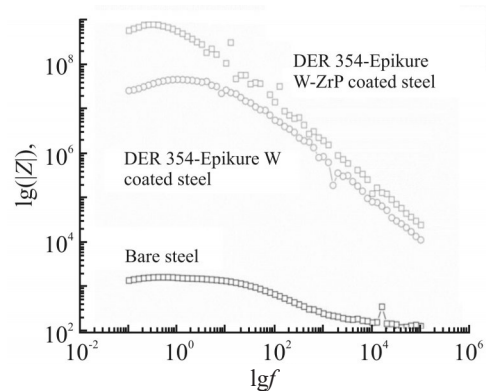


Fig. 6 Electrochemical impedance spectroscopy results for different samples

一般而言,动电位极化曲线施加的扰幅电压较大,描述的是涂层在服役期的保护性能和抗阴极剥离性能。而电化学阻抗谱给出的是涂层在服役之前或服役初期的保护性能,可以通过分析涂层的阻抗谱图得出涂层的防腐蚀性能强弱。从 Fig.6 中可以看出,在相同的频率下,DER 354-Epikure W-ZrP 涂层的阻抗值最高,说明 DER 354-Epikure W-ZrP 涂层中 ZrP 粒子的引入有利于阻止离子等腐蚀介质的渗入,提高了涂层的电阻,进而提高了涂层防腐蚀性能。尤其是在低频下,DER 354-Epikure W-ZrP 涂层的阻抗比金属板提高了近 6 个数量级,这也进一步说明复合涂层具有更为优异的防腐性能。

综上所述,DER 354-Epikure W-ZrP 防腐蚀性能优异是因为 ZrP 层状纳米粒子起到阻隔氧气、水、电解液的作用,隔离了金属基底与腐蚀介质,阻止了腐

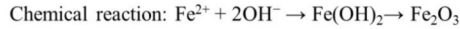
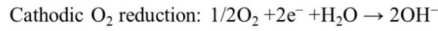
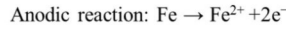
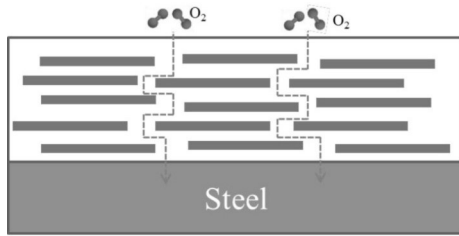


Fig. 7 Schematic for the anti-corrosion mechanism of the DER 354-Epikure W-ZrP coating

蚀反应的发生。正如 Fig.7 所示,降低氧气的渗入相当于降低了阳极和阴极反应速率,使得阴极金属铁得到保护。此外,绝缘性的 DER 354-Epikure W-ZrP 也可以增加涂层的电阻,阻止了离子在阳极、阴极和电解液间的自由移动。之前有研究报道过这种完全剥离、高度取向的 ZrP 层状纳米粒子有利于大幅度地降低氧气的渗透系数,并且氧气渗透系数降低的幅度并不受环境相对湿度的增大而减弱^[16],这说明该涂层可以广泛地应用于潮湿环境中的防腐蚀,具有广阔的工业应用前景。

3 结论

ZrP 层状纳米粒子在环氧树脂体系中发生的液晶相转变行为使得固化后复合涂层中的 ZrP 呈现高度有序的剥离状态,这种规整排列的片层结构理论上有利于阻止腐蚀介质的渗入。动态极化曲线和电化学阻抗谱分别表明复合涂层的腐蚀电位 (E_{corr}) 正移,腐蚀电流 (I_{corr}) 变小,复合涂层的阻抗增加,进一步从实验上证实了复合涂层对金属基底的防腐蚀作用。类似这种层状纳米粒子的液晶相转变行为可应用于其他片层材料,如石墨烯、氮化硼、蒙脱土等,有望制备出多功能的环氧树脂基纳米复合材料。

参考文献:

- [1] Huang Y, Zhou C, Chen K, *et al.* Nanoindentation size effects of mechanical and creep performance in Ni-based superalloy[J]. *Materials Science and Technology*, 2023, 39: 1543-1554.
- [2] Ou B, Wang Y, Lu Y. A review on fundamentals and strategy of epoxy-resin-based anticorrosive coating materials[J]. *Polymer-Plastics Technology and Materials*, 2021, 60: 601-625.
- [3] Wang X, Lin Z. Robust, hydrophobic anti-corrosion coating prepared by pdms modified epoxy composite with graphite nanoplatelets/nano-silica hybrid nanofillers[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2021, 421: 127440.
- [4] Medvedovski E. Formation of corrosion-resistant thermal diffusion boride coatings[J]. *Advanced Engineering Materials*, 2016, 18: 11-33.
- [5] Sasidhar K N, Siboni N H, Mianroodi J R, *et al.* Enhancing corrosion-resistant alloy design through natural language processing and deep learning[J]. *Science Advances*, 2023, 9: 7992.
- [6] 黄雪冰, 杭建忠, 孙小英, 等. L-色氨酸改性氧化石墨烯复合水性环氧树脂涂层的制备及性能[J]. *高分子材料科学与工程*, 2019, 35(10): 144-151.
Huang X B, Hang J Z, Sun X Y, *et al.* Preparation and properties of L-tryptophan modified graphene oxide composite waterborne epoxy coatings[J]. *Polymer Materials Science & Engineering*, 2019, 35(10): 144-151.
- [7] Li M L, Huang H W, Mo R B, *et al.* Single-step exfoliation, acidification and covalent functionalization of α -zirconium phosphate for enhanced anticorrosion of waterborne epoxy coatings[J]. *Surfaces and Interfaces*, 2021, 23: 100887.
- [8] 陈虹雨, 杨建军, 吴庆云, 等. POSS-NH₂/多巴胺共修饰氧化石墨烯制备水性环氧复合涂层及其耐腐蚀性能[J]. *高分子材料科学与工程*, 2022, 38(10): 31-39.
Chen H Y, Yang J J, Wu Q Y, *et al.* Preparation and corrosion resistance of waterborne epoxy composite coating from POSS-NH₂/dopamine co modified graphene oxide[J]. *Polymer Materials Science & Engineering*, 2022, 38(10): 31-39.
- [9] Huang H W, Li M L, Tian Y Q, *et al.* Exfoliation and functionalization of α -zirconium phosphate in one pot for waterborne epoxy coatings with enhanced anticorrosion performance[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2020, 138: 105390.
- [10] Wang L, Chen Y, Luo J, *et al.* Synthesis of graphene oxide functionalized by phytic acid for anticorrosive reinforcement of waterborne epoxy coating[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2022, 139: 51910.
- [11] Tabish M, Zhao J, Kumar A, *et al.* Developing epoxy-based anti-corrosion functional nanocomposite coating with CaFe-Tolyltriazole layered double hydroxide@ g-C₃N₄ as nanofillers on Q235 steel substrate against NaCl corrosive environment[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 450: 137624.
- [12] He X, Li S, Wu J, *et al.* One-pot fabrication of an MXene-ZrP@

- PDA heterojunction for enhanced corrosion/wear resistance of waterborne epoxy coatings[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2022, 61: 12576-12589.
- [13] Wang X, Li C, Zhang M, *et al.* A novel waterborne epoxy coating with anti-corrosion performance under harsh oxygen environment [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 430: 133156.
- [14] Sari M G, Ramezanzadeh B, Shahbazi M, *et al.* Influence of nanoclay particles modification by polyester- amide hyperbranched polymer on the corrosion protective performance of the epoxy nanocomposite[J]. *Corrosion Science*, 2015, 92: 162-172.
- [15] White K L, Wong M, Li P, *et al.* Interlayer structure and self-healing in suspensions of brush- stabilized nanoplatelets with smectic order[J]. *Soft Matter*, 2015, 11: 954-971.
- [16] Wong M, Ishige R, White K L, *et al.* Large-scale self-assembled zirconium phosphate smectic layers via a simple spray-coating process[J]. *Nature Communications*, 2014, 5: 1-12.
- [17] Zhang Y, Tian J, Zhong J, *et al.* Thin nacre-biomimetic coating with super- anticorrosion performance[J]. *ACS Nano*, 2018, 12: 10189-10200.
- [18] Sun L, Boo W J, Clearfield A, *et al.* Barrier properties of model epoxy nanocomposites[J]. *Journal of Membrane Science*, 2008, 318: 129-136.
- [19] Bestaoui N, Spurr N A, Clearfield A. Intercalation of polyether amines into α - zirconium phosphate[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2006, 16: 759-764.
- [20] White K, Wong M, Li P, *et al.* Interlayer structure and self-healing in suspensions of brush- stabilized nanoplatelets with smectic order[J]. *Soft Matter*, 2015, 11: 954-971.

Enhanced Anticorrosion Performance of Highly Oriented Zirconium Phosphate/Epoxy Resin Nanocomposite Coatings

Fan Lei¹, Minsheng Feng¹, Tao Li¹, Hung-Jue Sue², Jiang Li³

(1.School of Mechanical Engineering, Chengdu University, Chengdu 610106, China; 2. Polymer Technology Center, Department of Materials Science and Engineering, Texas A&M University, College Station, Texas 77843, United States; 3. State Key Laboratory of Polymer Materials Engineering, Polymer Research Institute of Sichuan University, Chengdu 610065, China)

ABSTRACT: Aiming at the demand of metal anti-corrosion, the highly oriented zirconium phosphate/epoxy resin nanocomposite coating was prepared on metal substrate by simple spraying method. The distribution of zirconium phosphate nanoparticles in the nanocomposite coating was investigated by TEM and XRD. The electrochemical impedance spectroscopy and potentiodynamic polarization curves were used to evaluate the anti-corrosion performance and mechanism of the nanocomposite coating. The results show that the highly oriented zirconium phosphate nanoparticles can effectively increase the diffusion path of water, oxygen and electrolyte, thus improving the anti-corrosion performance of the coating. In addition, the insulated coating can further prevent the migration of corrosive media, increase the resistance of the coating, and significantly improve the long-term protective effect of the epoxy resin coating on metal substrate.

Keywords: epoxy; zirconium phosphate; highly oriented; anti-corrosion performance