

BIT-层状双金属氢氧化物纳米杂化物的制备及防霉性能研究

张译轩, 李松梅, 刘建华, 于 美

(北京航空航天大学 材料科学与工程学院, 空天材料与服役教育部重点实验室, 北京 100191)

摘 要: 采用共沉淀法将防霉剂 1, 2-苯丙异噻唑啉-3-酮(BIT)成功插入到 Mg-Al 层状双金属氢氧化物层间(LDH), 合成 Mg₂Al-BIT LDHs 纳米杂化物。采用 X 射线衍射、傅里叶红外光谱、扫描电子显微镜进行表征。并在 pH=4.8 和 7.2 的介质中研究药物缓释动力学。结果显示 BIT 成功地插入到了 LDH 的层间, 载药量为 44.35%, 释放动力学过程符合准二级动力学方程。将胶囊型防霉剂添加到醇酸树脂涂层中进行霉菌试验。结果表明 Mg₂Al-BIT LDHs 在耐耗、溶出、析出方面优于 BIT, 后期防霉效果更好。

关 键 词: 层状双金属氢氧化物; BIT; 缓释; 防霉持久性

中图分类号: TG172

文献标识码: A

Preparation of BIT-layered Double Hydroxide and the Study of Antifungal Properties

ZHANG Yi-Xuan, LI Song-Mei, LIU Jian-Hua, YU Mei

(Key Laboratory of Aerospace Materials and Performance, Ministry of Education, School of Materials Science and Engineering, Beihang University, Beijing 100191, China)

Abstract: Mg-Al layered double hydroxides, loaded with 1,2-benzisothiazolin-3-Ketone(Mg₂Al-BIT LDH), were synthesized *via* coprecipitation method. The resulting compounds were characterized by X-ray diffraction, Fourier transform infrared spectroscopy and scanning electron microscope. Drug release kinetics were studied in the medium with pH at 4.8 and 7.2. The results showed that BIT were successfully inserted into the LDH inter layers, with a drug loading rate of 44.35%. The release kinetics process was in line with the quasi-second-order equation. The results showed that the antifungal effects of BIT were worse than that of Mg₂Al-BIT LDHs in the final phase of the mold test due to its consumption, dissolution and precipitation, suggesting Mg₂Al-BIT LDHs nano-hybrid a better anti-mildew duration.

Key words: layered double hydroxides; BIT; sustained-release; anti-mildew duration

涂覆有机涂层是金属基体腐蚀保护最为常用的方法之一,但是有机涂层由于富含微生物生长所必需的营养物质,为微生物滋生、繁殖提供了丰富的物质基础,所以极易发生霉变而降低涂层的保护能力。当环境适宜的情况下,如相对湿度高、通风不良等,极易导致霉菌生长。微生物在涂层表面的繁殖会导致涂层的起泡、剥落,从而使涂层保护能力下降^[1]。解决此问题最常用的方法是在涂料中加入有机防霉剂,但有机防霉剂现有剂型存在有效利用

率低和持效期短等问题,不能达到防霉要求^[2],因此研制新型缓释剂型防霉剂对提高有机防霉剂的时效性具有重要意义。最近,一种常用的可以实现缓慢释放的方法是使用惰性“主体”(在纳米尺度下成为“纳米容器”)加载所需缓慢释放的药物。据此,若将纳米容器型防霉剂进入到涂层中,在涂层长霉的初始阶段起防霉抑制效应的主要是未进入到纳米容器中的防霉剂,当霉变严重时,菌丝体穿透到涂层内部或涂层开始降解时,纳米容器内的防霉剂便会

收稿日期: 2012-11-10; 收到修改稿日期: 2012-12-28

基金项目: 国家航空科学基金(20110251003) National Aviation Science Foundation(20110251003)

作者简介: 张译轩(1986-),女,硕士研究生. E-mail: 15010981021@163.com

通讯作者: 李松梅,教授. E-mail: songmei_li@buaa.edu.cn

释放出来。目前用来充当纳米容器的主要包括纳米氧化物颗粒、纳米尺寸的多孔微粒、多层结构的聚合物纳米载体、多水高岭石纳米载体、层状双金属氢氧化物。后三类载体为研究的新热点,其原因是它们在制备工艺的简单程度、缓释速率的控制以及成本等方面都要明显好于前两种载体类型^[3]。

近年来,类水滑石化合物(又称层状双金属氢氧化物或阴离子粘土),由于其组成的灵活性和层间阴离子的可交换性而备受关注^[4]。其化学组成通式为 $[(M^{2+}_{1-x}M^{3+}_x(OH)_2)^{+x} \cdot (A_{x/z}^{z-} \cdot nH_2O)^{-x}]$,其中 M^{2+} 和 M^{3+} 分别为二价和三价金属阳离子(Mg^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Al^{3+} 、 Fe^{3+} 、 Mn^{3+} 等), A^{z-} 为层间阴离子, x 是非三价阳离子和三价阳离子的比率,此比率在0.2和0.33之间,在金属阳离子中 Mg^{2+} 和 Al^{3+} 的组合为环境最友好型^[5]。 n 是每摩尔LDHs中水合水的摩尔数。层状双金属氢氧化物的制备方法的研究已有很多报道,如共沉淀法^[6]、水热合成法^[7]、结构重建法^[8]、离子交换法^[9],其中最常用的为共沉淀法。

关于层状双金属氢氧化物的应用也有些研究报道,其特殊的层状结构可使其作为微型载体,有机分子可利用与层板间的静电作用、氢键作用以及空间位阻效应插入其间形成纳米杂化物。因此其在催化^[10]、生物医药^[11]、阻燃^[12]、腐蚀^[13]、吸附^[14]等许多方面都有广泛应用。LDHs应用于涂层中,提高涂层耐蚀性的研究已有很多报道,Vega等^[15]将不同浓度的 Zn_2Al -vanadate LDHs层状双金属氢氧化物加入到醇酸树脂涂层中涂覆于铝合金表面,研究其对涂层耐蚀性的影响。Li等^[16]研究了 Mg_2Al - WO_4 LDHs的加入对镁合金表面环氧树脂涂层耐蚀性的影响。这些研究表明,LDHs的加入提高了涂层对基体金属的保护能力。但以层状双金属氢氧化物作为防霉剂的载体应用于涂层防霉作用的研究还鲜有报道。

采用共沉淀法,本研究成功制备出一种防霉剂插层的层状双金属氢氧化物 Mg_2Al -BIT LDHs,并将其添加到涂层中以提高防霉剂应用于涂层防霉中的防霉时效性。通过霉菌试验,将只添加有单独BIT的涂层与添加有 Mg_2Al -BIT LDHs的涂层对比,评价了 Mg_2Al -BIT LDHs应用于涂层中的缓释及防霉效果。

1 实验

1.1 Mg_2Al -BIT LDHs的合成

Mg_2Al -BIT LDHs采用共沉淀法制备, Mg^{2+}/Al^{3+} 摩尔比为2。将0.5 mol/L的 $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 、0.25 mol/L的 $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ 溶解于100 mL超纯水中配制成混

合盐溶液A,将0.25 mol/L BIT和0.25 mol/L NaOH混合溶液(溶液的pH调整到9.5)溶解于200 mL超纯水中配制成溶液B,将溶液B置于四口烧瓶中,在磁力搅拌器剧烈搅拌下将溶液A以一定速度滴加到溶液B中,在此过程中通过滴加2 mol/L的NaOH溶液控制体系的pH在 9.5 ± 0.5 ^[17]范围内。滴加时间为90 min,反应时间为4 h,反应温度为 $(25 \pm 1)^\circ C$,反应过程中为防止 CO_2 干扰始终通入 N_2 。将上述反应后的溶液置于水热釜中 $80^\circ C$ 水热处理24 h,产物离心洗涤后真空干燥12 h得到 Mg_2Al -BIT LDHs纳米杂化物。

1.2 载药量的测定

BIT-LDHs杂化物的载药量采用紫外-可见分光光度计法测定。称取0.001 g纳米杂化物于10 mL烧杯中,加入1 mL浓度为2 mol/L的HCl溶液,使LDHs的无机层板溶解,然后用乙酸丁酯于50 mL容量瓶中定容。采用UV-3600型紫外-可见分光光度计于波长310 nm处测定溶液的吸光度,据标准曲线得出溶液中BIT的含量,计算出 Mg_2Al -BIT LDHs纳米杂化物的载药量。

1.3 药物释放动力学

在pH=4.8和7.2的缓冲溶液中考察 Mg_2Al -BIT LDHs纳米杂化物药物释放动力学。

称取0.02 g纳米杂化物样品加入到0.5 L霉菌培养基中, $(30 \pm 0.5)^\circ C$ 恒温搅拌,每隔一段时间从体系中取出4 mL,在10000 r/min下离心0.5 min,采用UV-3600型紫外分光光度计测定溶液在310 nm处的吸光度得出溶液中BIT的含量。进而求得不同时刻(t)的释放百分率(X_t)。作为对比,分别称取同量的BIT和LDHs样品,经研磨制得二者的物理混合物,用上述方法测定其不同时刻BIT的释放。

1.4 涂层试样的准备

本文采用LC4CS航空用铝合金作为金属基体,试样尺寸为50 mm×50 mm×2 mm,水砂纸打磨至500#,硫酸阳极氧化处理,醇酸磁漆(II型)为涂覆用漆。防霉剂为BIT(分析纯,≥98wt%,上海化成工业发展有限公司)。将单独的BIT和 Mg_2Al -BIT LDHs纳米杂化物粉末按照BIT总含量为1wt%的比例加入到涂层中,采用浸涂法进行涂覆。涂层在室温下防尘固化后的厚度为 $(35 \pm 2) \mu m$ 。

1.5 霉菌试验

霉菌试验采用GJB150.10-1986《军用设备环境试验方法霉菌试验》中规定的5个菌种,即绳状青霉、杂色曲霉、黑曲霉、黄曲霉(AS3.3950)和球毛壳霉。将各菌种孢子悬浮液等体积混合,然后以喷

雾的方式接种到试验样品和对照样品表面。霉菌试验在霉菌试验箱(MJ-010 型)内进行。28 d、56 d 时分别取出平行样进行观察和测试。

1.6 漆膜附着力测定

根据 GB/T 9286-1998《色漆和清漆漆膜的划格试验》标准对漆膜附着力进行测定。用切割刀具在准备好的规定试板上纵横垂直交叉切割 6 条平行切割线。用透明胶粘带粘涂层切断处,均匀撕去胶粘带,检查切割涂层破坏情况。

1.7 测试与表征

采用 X 射线衍射(XRD; D-max 2200PC, Rigaku; Cu Ka radiation)和傅里叶红外光谱(FTIR; NEXUS-470 FTIR, Nicolet)测试粉末的结构组成。场发射扫描电子显微镜(SEM; Hitachi S-4100 microscope with an electron beam energy of 25 kV and a beam current of 10 μ A)观察粉末的微观形貌。

体式显微镜用于观察霉菌试验后霉菌生长情况;扫描电子显微镜(SEM)对涂层微观形貌进行观察。原子力显微镜(AFM)观察霉菌对不同涂层微观表面起伏状态及粗糙度的影响。

电化学工作站(PARSTAT 263A-1, Princeton, America)检测不同涂层霉菌试验前后在 5% NaCl 溶液中的电化学性能来评价涂层的耐蚀性。测试采用三电极体系,其中辅助电极选用铂电极,参比电极为饱和甘汞电极,试样暴露在电解质中的面积为 0.785 cm^2 。电化学阻抗(EIS)测试在开路电位下进行,频率范围为 100 kHz~10 MHz,共取 50 个实验点,正弦交流信号的幅值为 30 mV, EIS 测试结果采用 ZSimpwin 软件进行拟合分析。在进行每个电化学测试前,先将试样在电解质溶液中浸泡 2 h 使电位稳定。

2 结果与讨论

2.1 $\text{Mg}_2\text{Al-BIT}$ LDHs 的结构

$\text{Mg}_2\text{Al-NO}_3$ LDHs 和 $\text{Mg}_2\text{Al-BIT}$ LDHs 纳米杂化物的 XRD 测试结果示于图 1, 如图可知 2θ 测定范围在 $3^\circ\sim 70^\circ$ 之间,两种产物都出现了 LDHs 的(003)、(006)、(009)和(110) 等晶面的特征衍射峰,与天然水滑石具有相似的层状结构。在 $2\theta=11.6^\circ$ 附近的峰是 003 晶面所对应的特征衍射峰,其晶面间距 $d_{(003)}$ 为层状双金属氢氧化镁铝中间层的层间距。由图可知合成的 $\text{Mg}_2\text{Al-NO}_3$ LDHs 样品的晶面间距为 0.759 nm, $\text{Mg}_2\text{Al-BIT}$ LDHs 纳米杂化物的 XRD 图谱同样呈现出 LDHs 层状结构的衍射峰,但 003 峰分裂为两个峰,除了在 $2\theta=11^\circ$ 附近的衍射峰外,在 $2\theta=5^\circ\sim 10^\circ$ 附近出现一个新的衍射峰,其晶面间距为 1.876 nm。层

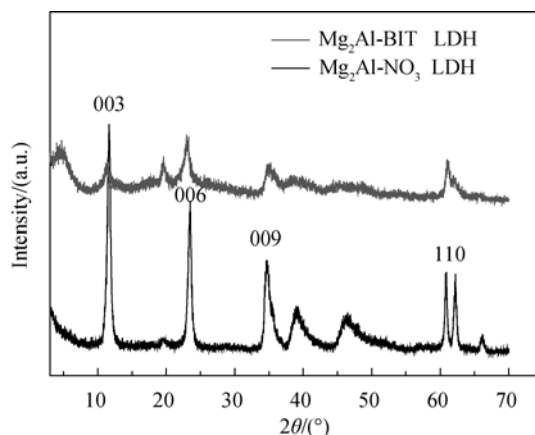


图 1 $\text{Mg}_2\text{Al-NO}_3$ LDHs 和 $\text{Mg}_2\text{Al-BIT}$ LDHs 杂化物样品的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD pattern of $\text{Mg}_2\text{Al-NO}_3$ LDHs and $\text{Mg}_2\text{Al-BIT}$ LDHs

间距明显增大表明 BIT 已成功地插入到 LDHs 层间^[18]。

图 2 为 $\text{Mg}_2\text{Al-NO}_3$ LDHs 和 $\text{Mg}_2\text{Al-BIT}$ LDHs 杂化物的红外图谱,图 2 中曲线 b($\text{Mg}_2\text{Al-NO}_3$ LDHs)中 $3200\sim 3700\text{ cm}^{-1}$ 处观察到的宽峰属于物理吸附或结晶水的 OH 振动峰,在 1632 cm^{-1} 出现了层间水分子的振动峰,硝酸根的特征吸收峰出现在 1355 cm^{-1} ,在 1000 cm^{-1} 以下的宽峰为 $\text{Mg}^{2+}\text{-OH}$ 或 $\text{Al}^{3+}\text{-OH}$ 的振动峰。在曲线 c($\text{Mg}_2\text{Al-BIT}$ LDHs)中仍可观察到 1355 cm^{-1} 处硝酸根的振动峰,但有所弱化,且有很多新的峰出现。比较 BIT(图 2(a))、 $\text{Mg}_2\text{Al-NO}_3$ LDHs (图 2(b))和 $\text{Mg}_2\text{Al-BIT}$ LDHs (图 2(c))的红外光谱可以看出曲线 a 和曲线 b 的特征峰在曲线 c 上都有体现,区别是由于 BIT 的引入而出现了新的特征峰,说明 BIT 成功地插入到层状双金属氢氧化物的层间^[19]。

图 3 为 $\text{Mg}_2\text{Al-NO}_3$ LDHs 和 $\text{Mg}_2\text{Al-BIT}$ LDHs 纳米杂化物的 SEM 照片,可以观察到 $\text{Mg}_2\text{Al-NO}_3$ LDHs 颗粒为六角形片状晶体,边缘尖锐,粒子大

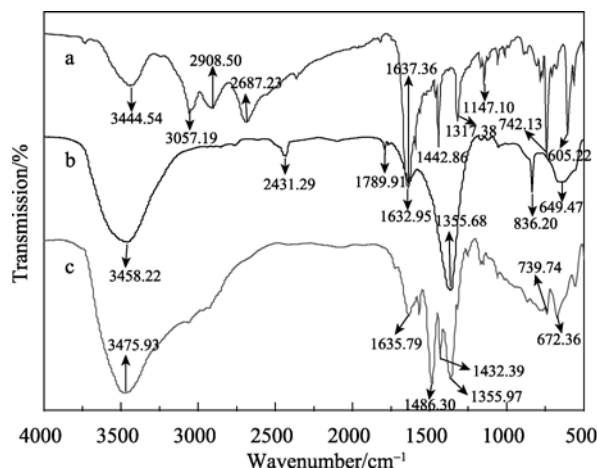


图 2 BIT(a)、 $\text{Mg}_2\text{Al-NO}_3$ LDHs(b)和 $\text{Mg}_2\text{Al-BIT}$ LDHs(c)杂化物样品的红外图谱

Fig. 2 FT-IR spectra of BIT(a) $\text{Mg}_2\text{Al-NO}_3$ LDHs (b) and $\text{Mg}_2\text{Al-BIT}$ LDHs (c)

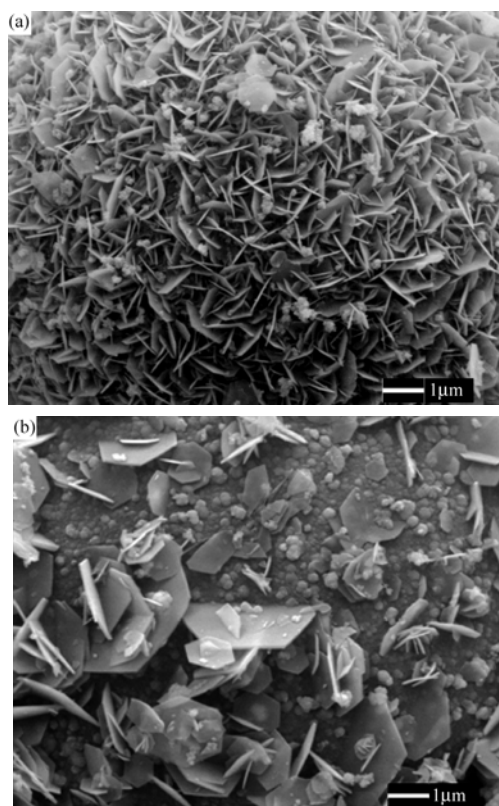


图 3 $\text{Mg}_2\text{Al-NO}_3$ LDHs 和 $\text{Mg}_2\text{Al-BIT}$ LDHs 杂化物样品的 SEM 照片

Fig. 3 SEM images of $\text{Mg}_2\text{Al-NO}_3$ LDHs and $\text{Mg}_2\text{Al-BIT}$ LDHs

小相似。 $\text{Mg}_2\text{Al-BIT}$ LDHs 纳米杂化物保持了六边形的片状结构,分散性较好,较 $\text{Mg}_2\text{Al-NO}_3$ LDHs 的尺寸有所增大,且粒子大小没有 $\text{Mg}_2\text{Al-NO}_3$ LDHs 均匀,这可能是由于 BIT 的插入和表面吸附以及 BIT 插层的完整性所致。

2.2 $\text{Mg}_2\text{Al-BIT}$ LDHs 纳米杂化物载药量的测定

BIT 的标准曲线如图 4 所示,用紫外-可见分光光谱仪测得在乙酸丁酯中 BIT 在 310 nm 有最大吸收值,采用 TU-1901 型紫外可见分光光度计于波长

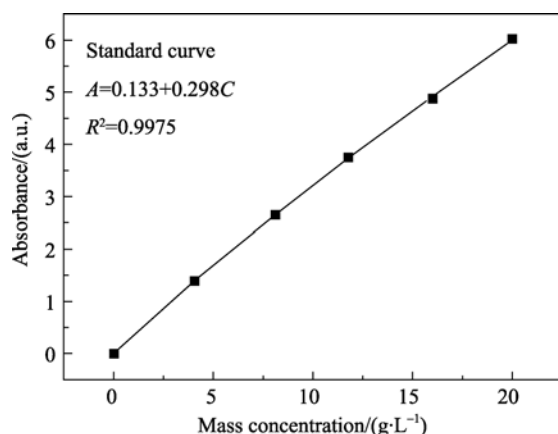


图 4 BIT 的标准曲线

Fig. 4 Standard work curve of BIT

310 nm 处测定溶液的吸光度,据标准曲线得出溶液中 BIT 的含量,计算出 $\text{Mg}_2\text{Al-BIT}$ LDHs 纳米杂化物的载药量为 44.35%。

2.3 药物释放动力学

图 5 是 $\text{Mg}_2\text{Al-BIT}$ LDHs 纳米杂化物在 pH=4.8 和 7.2 的缓冲溶液中的释放动力学曲线。作为对比,将 BIT 和 LDHs 物理混合物的释放动力学曲线也绘于其中。BIT 与 LDHs 物理混合物的药物释放非常快,大约 10 min 内完全释放,而 $\text{Mg}_2\text{Al-BIT}$ LDHs 纳米杂化物的释放较慢。缓冲溶液的 pH 对纳米杂化物的释放速率影响很大,在 pH=7.2 的缓冲溶液中其释放速率明显低于 pH=4.8 的缓冲溶液,这是因为释放机理不同所致^[20]。在酸性(pH=4.8)环境中,LDHs 无机层板会发生溶解,层间药物将通过扩散和载体的溶解释放出来;而在中性(pH=7.2)环境中,LDHs 很稳定,药物主要通过扩散而释放。

分别采用准一级和准二级释放动力学方程对实验数据进行拟合^[21],结果表明 BIT 从纳米杂化物中释放的过程符合准二级动力学方程。拟合结果如图 6 所示。pH=4.8 和 7.2 时,准二级动力学方程拟合曲线的线性相关系数分别为 0.9988 和 0.9957,由拟合直线所得到系数 k_2 值分别为 0.138、0.107。

2.4 $\text{Mg}_2\text{Al-BIT}$ LDHs 纳米杂化物应用于涂层中防腐性能的研究

2.4.1 霉菌试验结果

霉菌试验第 28、56 d 后试样外观如图 7 所示,图中白色区域为霉菌生长区。霉菌试验 28 d,添加有 $\text{Mg}_2\text{Al-BIT}$ 的涂层(图 7(e))和添加 BIT 的涂层(图 7(c)),霉菌生长面积均在整个试样的 10% 以下,按照 GJB150.10-1986《军用设备环境试验方法霉菌试验》结果评定标准,长霉等级均为 1 级,都要远好于

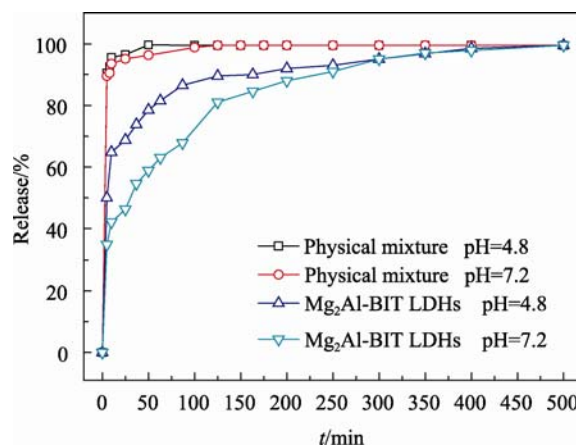


图 5 $\text{Mg}_2\text{Al-BIT}$ LDHs 纳米杂化物的药物释放动力学曲线

Fig. 5 Release profiles of $\text{Mg}_2\text{Al-BIT}$ LDHs samples

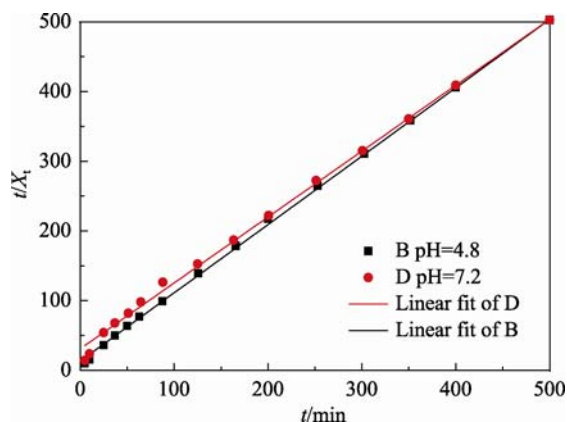


图6 $\text{Mg}_2\text{Al-BIT}$ LDHs 纳米杂化物准二级释放动力学拟合曲线
Fig. 6 Linear regression curves of release data fitting with pseudo-second kinetic model for $\text{Mg}_2\text{Al-BIT}$ LDHs

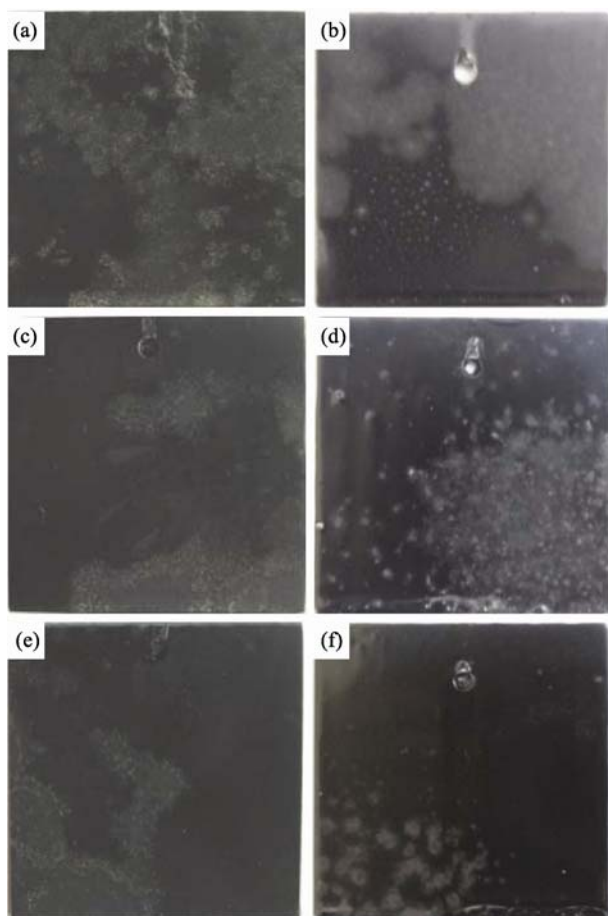


图7 霉菌试验后涂层表面形貌图

Fig. 7 The surface morphology photos of coating after mold test
a: blank coating, mold test for 28 d; b: blank coating, mold test for 56 d;
c: coating containing BIT, mold test for 28 d; d: coating containing BIT, mold test for 56 d; e: coating containing $\text{Mg}_2\text{Al-BIT}$, mold test for 28 d; f: coating containing $\text{Mg}_2\text{Al-BIT}$, mold test for 56 d

空白涂层。霉菌试验 56 d, 空白涂层长霉非常严重, 添加有 $\text{Mg}_2\text{Al-BIT}$ 的涂层(图 7(f))表面霉菌菌落松散分布于基质表面, 霉菌生长面积占样品总面积的 30%以下, 长霉等级为 2 级。添加 BIT 的涂层(图 7(d))表面发雾, 较添加有 $\text{Mg}_2\text{Al-BIT}$ 的涂层长霉更加厚

重, 但仍有缝隙存在, 长霉等级为 3 级。结果表明添加有 $\text{Mg}_2\text{Al-BIT}$ 的涂层在霉菌试验 56 d 时防霉效果较添加有 BIT 的涂层更佳。

2.4.2 去除霉菌后涂层微观形貌分析

图 8 为霉菌试验 28、56 d 后试样表面微观形貌扫描电镜照片, 容易观察到添加 $\text{Mg}_2\text{Al-BIT}$ 的涂层表面平整度、均一性都要好于添加 BIT 的涂层。霉菌试验 28 d 时, 添加 BIT 的涂层表面白色颗粒密度远大于添加有 $\text{Mg}_2\text{Al-BIT}$ 的涂层, 涂层受霉菌侵蚀改变了分散介质和树脂与颜填料的表面作用, 相互粘结力降低, 使涂层性能下降, 对基体的保护能力随之下降。其密度越大说明涂层保护能力越低。霉菌试验 56 d 时, 添加 BIT 的涂层微观表面已有坑蚀产生, 这是由于霉菌生长对涂层中颜填料等有机成分中可利用的营养物质的氧化分解, 且霉菌生长的分泌物也能分解氧化膜层结构物质。结果表明添加有 $\text{Mg}_2\text{Al-BIT}$ 的涂层霉菌试验 28、56 d 被霉菌破坏程度小于添加 BIT 的涂层。

为了深入研究霉菌对涂层微观表面的影响, 两组涂层霉菌试验前后原子力显微镜(AFM)照片如图 9 所示, 随着霉菌试验的进行, 涂层微观表面起伏度和粗糙度值明显增加。添加有 $\text{Mg}_2\text{Al-BIT}$ 的涂层霉菌试验 56 d 较霉菌试验 28 d 时粗糙度增加 5 nm, 添加 BIT 的涂层增加 10.4 nm, 且相同霉菌试验时间, 前者粗糙度、起伏度都要小于后者。霉菌生长情况不同使涂层表面微观情况不同, 而粗糙度越大, 使营养物质和湿气越容易在涂层表面积聚, 导致霉菌

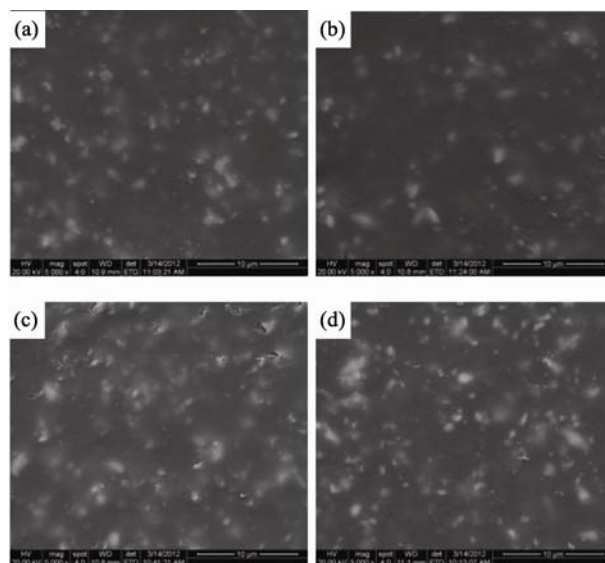


图8 霉菌试验后涂层表面微观形貌 SEM 照片

Fig. 8 SEM images of coating mold test for 28 d and mold test for 56 d

a: coating containing BIT, mold test for 28 d; b: coating containing $\text{Mg}_2\text{Al-BIT}$, mold test for 28 d; c: coating containing BIT, mold test for 56 d; d: coating containing $\text{Mg}_2\text{Al-BIT}$, mold test for 56 d

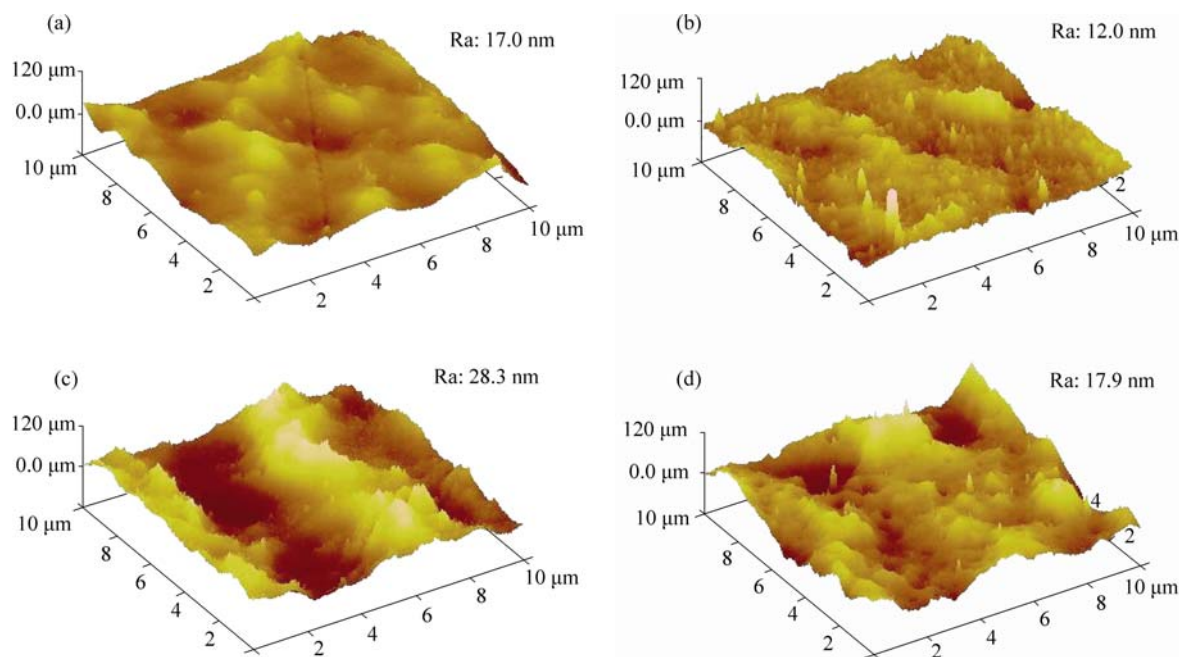


图 9 霉菌试验后涂层表面微观形貌 AFM 图

Fig. 9 AFM images of coating after mold test for 28 d and 56 d

a: Coating containing BIT, mold test for 28 d; b: coating containing Mg_2Al -BIT, mold test for 28 d; c: Coating containing BIT mold test for 56 d; d: Coating containing Mg_2Al -BIT, mold test for 56 d

生长更加严重。由此可见添加 Mg_2Al -BIT 的涂层抵抗霉菌侵蚀的能力要好于添加有 BIT 的涂层。

2.4.3 漆膜附着力测定结果

附着力是涂层与基底间的联接力, 是涂层重要的性能指标, 表 1 为涂层霉菌试验前后附着力等级评价, 0 级为性能最佳, 一般超过 2 级在防腐涂料中就认为附着力达不到要求。霉菌试验 56 d, 添加 BIT 的涂层附着力由霉菌试验前的 0 级, 下降为 3 级。添加 Mg_2Al -BIT 的涂层由霉菌试验前的 0 级下降为 2 级。

可见霉菌侵蚀使涂层与基体结合力明显下降。这与霉菌生长过程中涂层微观结构的破坏、表面粗糙度的增加, 使水汽和空气中的杂尘更容易在涂层表面贮存、涂层内部结构变疏松、涂层附着力下降有关。

2.4.4 霉菌侵蚀对涂层耐蚀性影响的电化学研究

图 10 为分别添加 Mg_2Al -BIT 和 BIT 的涂层霉菌试验不同时间的 Bode 图。可以看出总体上两组涂层阻抗随霉菌试验时间延长呈下降趋势, 高频区

($10 \sim 10^5$ Hz) 阻抗区别不大, 决定高频区的涂层阻抗的

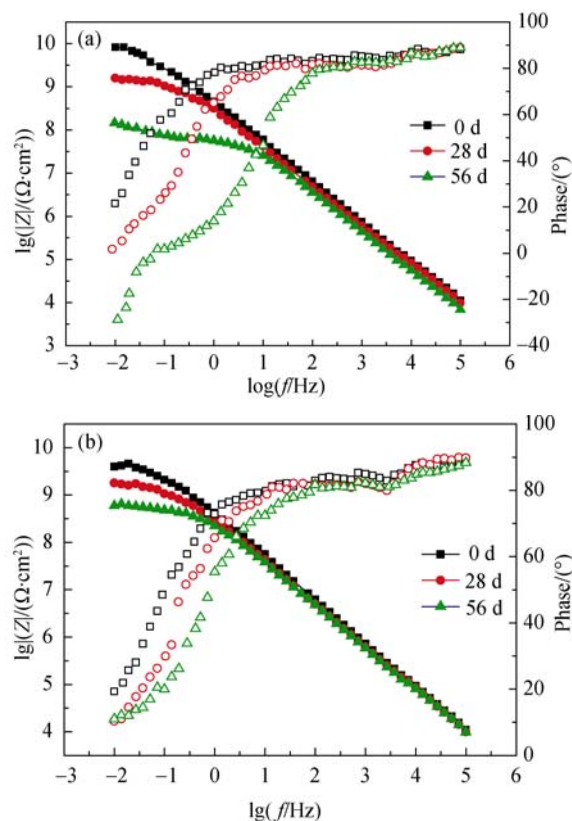
图 10 霉菌试验后添加 BIT 的涂层(a)和添加 Mg_2Al -BIT 的涂层(b)在 5%NaCl 溶液中的阻抗 Bode 图Fig. 10 Bode diagrams of coatings containing BIT (a) and Mg_2Al -BIT (b) after different mold test being immersed in 5% NaCl solution

表 1 不同涂层霉菌试验后附着力等级评定

Table 1 Adhesion rating assessment of different coating after mold test

	Blank coating/level	Coating containing BIT/level	Coating containing Mg_2Al -BIT/level
0 d	0	0	0
28 d	2	1	1
56 d	3	3	2

是涂层的容抗, 由图 10 可知不同霉菌试验时间涂层的微分电容近似相等。从高频到低频不同霉菌试验时间的阻抗值显示出明显的差异, 添加有 BIT 的涂层霉菌试验前和霉菌试验 56 d 后, 阻抗值相差约两个数量级, 而添加 $\text{Mg}_2\text{Al-BIT}$ 的涂层相差一个数量级, 低频区阻抗值是由涂层电阻决定的, 电阻越大耐蚀性越好, 可以看出添加 $\text{Mg}_2\text{Al-BIT}$ 的涂层耐蚀性下降幅度远小于添加有 BIT 的涂层。在相位角图中, 相位角接近 90° 所对应的频率范围越大, 涂层保护能力越强, 两组图中随着霉菌试验时间延长上述范围变窄, 但添加有 BIT 的涂层体现更明显, 保护能力下降越快。

霉菌试验前两组涂层相当于一个电阻很大、电容很小的隔绝层, 采用图 11(a)进行拟合得到了很好的拟合结果。添加 $\text{Mg}_2\text{Al-BIT}$ 的涂层, 随霉菌试验不同时间曲线变化趋势相同, 只出现一个时间常数, 只是阻抗值随霉菌试验进行逐渐减小, 说明涂层的阻抗模型随霉菌试验进行没有发生改变, 阻抗值的减小是由于水及侵蚀性粒子渗入涂层, 导致涂层孔隙率迅速上升所致。采用图 11(a)所示等效电路图进行拟合, 但没有得到相符的拟合曲线, 采用图 11(b)得到了很好的拟合结果, 说明已有薄弱区域发生腐蚀, 但反应面积小, 微区腐蚀反应的时间常数与溶液传质过程的时间常数数量级接近, 还不能清楚地 在阻抗谱上进行分离。在添加 BIT 的涂层霉菌试验 56 d 相位角图中可以观察到曲线在低频区出现一条清晰的低频拖尾弧线, 说明涂层经过霉菌试验和浸泡涂层孔隙率已经增大到可以使水、氧气和侵蚀性粒子通过对流到达薄弱区域金属界面层, 基体腐蚀反应开始发生。采用图 11(b)所示等效电路图进行拟合, 根据拟合结果提取出涂层的电化学参数列于表 2, 从涂层电容值的大小可以衡量涂层的吸水量。

霉菌试验 28 d 时, 添加 BIT 和 $\text{Mg}_2\text{Al-BIT}$ 的涂层电容值分别为 7.093×10^{-10} 、 6.308×10^{-10} , 霉菌试验 56 d 增大为 9.662×10^{-10} 、 8.099×10^{-10} , 表明涂层吸水量增加, 防护性能下降。电阻值的大小可以衡量涂层的耐蚀性, 霉菌试验 28 d 时, 添加 BIT 和 $\text{Mg}_2\text{Al-BIT}$ 的涂层电阻值分别为 3.058×10^8 、 2.245×10^9 , 霉菌试验 56 d 减小为 2.771×10^7 、 1.231×10^9 , 说明涂

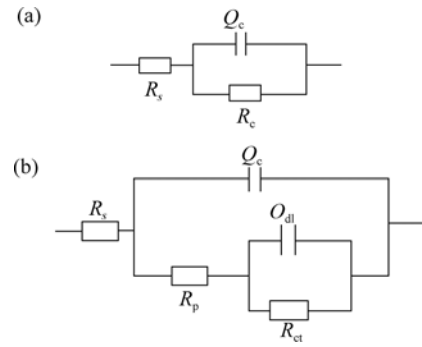


图 11 涂层不同霉菌试验时间的等效电路图
Fig. 11 The equivalent circuit diagram of the coating at different mold test time
 R_p : electric resistance of solution; R_{ct} : electric resistance of coating; Q_c : electric capacity of micropore in coating

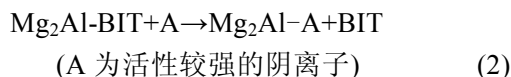
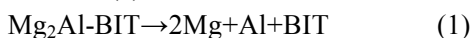
层阻挡作用在减弱。随霉菌试验的进行, 霉菌分泌的二氧化碳等酸性电介质将造成电阻值的降低, 涂层电阻逐渐减小, 渗透涂层的腐蚀离子浓度变高, 涂层结构越发疏松, 吸水量增多, 防护性能变差。比较发现, 霉菌试验后, 添加 $\text{Mg}_2\text{Al-BIT}$ 的涂层耐腐蚀能力及防护能力下降幅度更小, 优于添加 BIT 的涂层。

2.4.5 缓释机理探讨

上述试验结果表明, 在霉菌试验 28 d 时, 添加 BIT 的涂层和添加 $\text{Mg}_2\text{Al-BIT}$ 的涂层防霉效果相差不多, 但在霉菌试验 56 d 时, 添加有 $\text{Mg}_2\text{Al-BIT}$ 的涂层的长霉情况较轻, 耐蚀性较好。起初为未包覆的 BIT 与含巯基物质发生反应, 作用于微生物细胞质膜上的蛋白分子, 使其失活, 从而抑制微生物细胞中葡萄糖的传递而起到防霉作用。随着霉菌试验的进行, BIT 大量消耗, 加之霉菌试验湿热环境下有溶出、析出现象产生, 使得在霉菌试验 56 d 时, 防霉效果甚微, 但添加 $\text{Mg}_2\text{Al-BIT}$ 的涂层, 包覆载体在霉菌试验初始阶段对 BIT 起到了保护作用, 当环境变化或涂层发生局部破坏时, BIT 从包覆载体中释放出来继续发挥防霉作用, 提高了防霉剂的防霉时效性, BIT 的释放过程主要有两种方式: (1)由于霉菌生长中分泌出多种酶和有机酸性物质使环境 pH 降低, 当在酸性($\text{pH} < 4.8$)环境中时, LDHs 无机层板会发生溶解, 层间 BIT 将通过扩散和载体的溶解释放出来发挥防霉作用, 如(1)式所示; (2)由于霉菌环境中存在更加活泼的无机阴离

表 2 添加 BIT 涂层(A)和 $\text{Mg}_2\text{Al-BIT}$ 涂层霉(B)菌试验后 EIS 曲线电化学参数				
Table 2 EIS parameters of coating containing BIT (A) and $\text{Mg}_2\text{Al-BIT}$ (B) after mold test during immersion in 5%NaCl solution				
	A mold test 28 d	A mold test 56 d	B mold test 28 d	B mold test 56 d
$Q_c(\times 10^{-10}, \text{F}\cdot\text{cm}^{-2})$	7.093	9.662	6.308	8.099
$R_p(\times 10^8, \Omega\cdot\text{cm}^2)$	4.418	0.5424	3.824	3.424
$R_{ct}(\times 10^8, \Omega\cdot\text{cm}^2)$	3.058	0.2771	22.450	12.310
Goodness of the fitting/ 10^{-3}	5.030	5.0800	5.170	3.720

子, 可以通过离子置换而使 BIT 释放出来, 同时吸收环境中的腐蚀性粒子(如 Cl^-), 由于吸收了周围环境中的腐蚀性粒子, 在释放 BIT 的同时也使涂层耐蚀性得到了提高, 此过程可由(2)式表达。



3 结论

1) 通过共沉淀法制备出 BIT 插层镁铝层状双金属氢氧化物, X 射线衍射和傅里叶红外光谱表明 BIT 成功地插入了层间, 场发射扫描电子显微镜显示所制备出的纳米杂化物具有典型的层状结构, 呈六角形片状, 分散性良好。

2) 通过表面微观形貌的观察、附着力的测定和电化学测试表明空白涂层霉菌试验后长霉严重, 耐蚀性大幅度下降, 添加有 $\text{Mg}_2\text{Al-BIT}$ 和 BIT 的涂层要好于空白涂层。添加 $\text{Mg}_2\text{Al-BIT}$ 的涂层较添加 BIT 的涂层表面微观形貌破坏程度、附着力下降程度以及耐蚀性下降程度都更小。说明 BIT 插层层状双金属氢氧化物可以达到对 BIT 的缓释作用, 提高 BIT 的防霉时效性。

参考文献:

- [1] Gaylarde C C, Morton L H G, Shirakawa M. A, *et al.* Biodeterioration of external architectural paint films. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 2011, **65**(8): 1189–1198.
- [2] Zhao Xiao-yang. Characteristics and mold of aerospace coatings. *Aviation Standardization and Quality*, 2004, **1**: 37–41.
- [3] Zheludkevich M L, Shchukin D G, Yasakau K A, *et al.* Anticorrosion coatings with self-healing effect based on nanocontainers impregnated with corrosion inhibitor. *Chemistry of Materials*, 2007, **19**(3): 402–411.
- [4] Morimoto Kazuya, Tamura Kenji, Iyi Nobuo, *et al.* Adsorption and photodegradation properties of anionic dyes by layered double hydroxides. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2011, **72**(9): 1037–1045.
- [5] Nyambo Calistor, Chen Dan, Su Shengpei, *et al.* Does organic modification of layered double hydroxides improve the fire performance of PMMA? *Polymer Degradation and Stability*, 2009, **94**(8): 1298–1306.
- [6] Shen Yanming, Liu Dongbin, Fan Lihui, *et al.* Simultaneous incorporation of palladium and zirconium ions in Mg-Al layered double hydroxides by co-precipitation. *Applied Clay Science*, 2011, **54**(2): 179–183.
- [7] Ai Lunhong, Zhang Chunying, Meng Lanying, *et al.* Adsorption of methyl orange from aqueous solution on hydrothermal synthesized Mg-Al layered double hydroxid. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 2011, **56**(11): 4217–4225.
- [8] Wei Yan-Ping, Wei De-Quan, Gao Hong-Wen. Treatment of dye wastewater by in situ hybridization with Mg-Al layered double hydroxides and reuse of dye sludge. *Chemical Engineering Journal*, 2011, **172**(2/3): 872–878.
- [9] Morandi S, Manzoli M, Prinetto F, *et al.* Supported Ni catalysts prepared by intercalation of layered double hydroxides: investigation of acid-base properties and nature of Ni phases. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2012, **147**(1): 178–187.
- [10] Xu Zhi Ping, Zhang Jia, Adebajo O, *et al.* Catalytic applications of layered double hydroxides and derivatives. *Applied Clay Science*, 2011, **53**(2): 139–150.
- [11] Furukawa Yoshihiro, Tadanaga Kiyoharu, Hayashi Akitoshi, *et al.* Evaluation of ionic conductivity for Mg-Al layered double hydroxide intercalated with inorganic anions. *Solid State Ionics*, 2011, **192**(1): 185–187.
- [12] Dutta Kingshuk, Das Somnath, Pramanik Amitava. Concomitant synthesis of highly crystalline Zn-Al layered double hydroxide and ZnO: phase interconversion and enhanced photocatalytic activity. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2012, **366**(1): 28–36.
- [13] Hang To Thi Xuan, Truc Trinh Anh, Duong Nguyen Thuy, *et al.* Layered double hydroxides as containers of inhibitors in organic coatings for corrosion protection of carbon steel. *Progress in Organic Coatings*, 2012, **74**(2): 343–348.
- [14] Huang Shu, Cen Xi, Zhu Hong, *et al.* Facile preparation of poly(vinyl alcohol) nanocomposites with pristine layered double hydroxides. *Materials Chemistry and Physics*, 2011, **130**(3): 890–896.
- [15] Vega J M, Granizo N, de la Fuente D, *et al.* Corrosion inhibition of aluminum by coatings formulated with Al-Zn-vanadate Hydrotalcite. *Progress in Organic Coatings*, 2011, **70**(4): 213–219.
- [16] Li Dandan, Wang Fangyong, Yu Xiang, *et al.* Anticorrosion organic coating with layered double hydroxide loaded with corrosion inhibitor of tungstate. *Progress in Organic Coatings*, 2011, **71**(3): 302–309.
- [17] Zheludkevich M L, Poznyak S K, Rodrigues L M, *et al.* Active protection coatings with layered double hydroxide nanocontainers of corrosion inhibitor. *Corrosion Science*, 2010, **52**(2): 602–611.
- [18] TANG P G, FENG Y J, LI D Q. Fabrication and properties of acid blue 25 dye-intercalated layered double hydroxides film on an anodic alumina/aluminum substrate. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2012, **73**(12): 1505–1509.
- [19] Poznyak S.K, Tedim J, Rodrigues L.M, *et al.* Novel inorganic host layered double hydroxides intercalated with guest organic inhibitors for anticorrosion applications. *Materials & Interfaces*, 2009, **1**(10): 2353–2362.
- [20] LIU C X, HOU W G, LI L F, *et al.* Synthesis and characterization of 5-fluorocytosine intercalated Zn-Al layered double hydroxide. *Journal of Solid State Chemistry*, 2008, **181**(8): 1792–1797.
- [21] LI Y H, XU J, ZHANG S J, *et al.* Synthesis and characterization of floxuridine-layered double hydroxides nanohybrid. *Chinese Journal of Inorganic Chemistry*, 2009, **25**(12): 2124–2128.