

水性聚苯胺/叔氟丙烯酸酯复合防腐涂层的制备及性能

李玉峰^{1,*}, 祝晶晶¹, 高晓辉²

(1. 齐齐哈尔大学 材料科学与工程学院, 齐齐哈尔 161006;

2. 齐齐哈尔大学 化学与化学工程学院, 齐齐哈尔 161006)

摘要: 为研究水性聚苯胺/叔氟丙烯酸酯(PANI/VFAC)复合涂层对 Q235 钢防腐性能的影响, 首先, 以叔碳酸乙烯酯(Veova 10)和甲基丙烯酸十二氟庚酯(DFMA)为功能单体合成了 VFAC 乳液, 并将其与 PANI 乳液混合后涂刷在 Q235 钢表面, 制备了 PANI/VFAC 复合涂层; 然后, 采用 TEM 和 FTIR 对 VFAC 的结构进行了表征, 采用 XPS 和接触角(CA)研究了复合涂层的表面性能, 采用电化学方法研究了不同改性丙烯酸酯乳液对复合涂层防腐性能的影响。结果表明, PANI/VFAC 复合涂层的水接触角为 97.56°, 湿附着力等级为 0, 涂层表现出较好的疏水性; 其腐蚀电流密度为 $8.72 \times 10^{-8} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$, 电化学阻抗达到 $10^6 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 。所得结论表明 PANI/VFAC 复合涂层对 Q235 钢具有良好的防腐性能。

关键词: 聚苯胺; 叔氟丙烯酸酯; 水性; 聚合物基复合材料; 腐蚀

中图分类号: TB332 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-3851(2016)09-1859-09

聚苯胺(Polyaniline, PANI)/聚丙烯酸酯复合涂层是一种新型的防腐蚀材料^[1]。目前报道的文献中, 大都是将 PANI 粉末通过共溶共混或机械共混的方法添加到聚丙烯酸类树脂中制备复合材料的^[2-4], 由于需要使用有机溶剂, 不适合制备水性涂层材料, 达不到环保的要求, 且 PANI 粉末的分散程度将严重影响涂层的性能。为实现复合防腐涂层材料的水性化, 黄健涵等^[5]合成了甲苯磺酸掺杂 PANI 粉末, 并将其溶于三乙烯四胺固化剂后加入到含有少量溶剂的羟基丙烯酸树脂乳液中, 制备的涂层对镁合金具有较好的防腐蚀能力, 但是该方法还是要借助溶剂的作用。肖伟玲^[6]先制备了 PANI 包裹炭黑乳液, 再与自制的聚丙烯酸酯乳液共混制备了防腐蚀涂层, 但其防腐蚀效果不如聚丙烯酸酯涂层; 这可能是由于丙烯酸酯(Acrylate, Ac)乳液的性能不够理想, PANI 乳液的引入又影响了聚丙烯酸酯涂层的疏水性和附着力, 所以如何制备水性 PANI/聚丙烯酸酯复合涂层还有待研究。氟碳改性 Ac 乳液由于分子链中含氟链段表面能低、屏蔽

效果好, 制备的涂层具有良好的耐候性、疏水性、耐久性和抗化学药品性^[7-8], 不过氟单体的引入也在一定程度上影响了涂层的附着力和成膜性, 尤其是与刚性链的 PANI 混合后, 制备的复合涂层附着力会降低。叔碳酸乙烯酯(Versatate, Veova 10)分子链柔韧性好, 叔碳基团的空间位阻较大^[9-10], 将其引入含氟丙烯酸酯乳液聚合物中后, 可形成伞型屏蔽效应, 从而保护自己及周围的基团, 进一步改善聚合物的附着力和耐水性^[11]。

本文以 Veova 10 和甲基丙烯酸十二氟庚酯(Dodecafluoroheptyl Methacrylate, DFMA)为功能单体合成叔氟丙烯酸酯(Versatate-Fluoro-Acrylate, VFAC)乳液, 并将水可分散的 PANI 乳液加入其中, 制备水性 PANI/VFAC 复合涂层, 充分结合 PANI 和 VFAC 的特点, 对金属实施有效腐蚀防护。

1 实验材料及方法

1.1 实验原料

采用的实验原料有: 甲基丙烯酸甲酯(Methyl

收稿日期: 2015-08-16; 录用日期: 2015-11-16; 网络出版时间: 2015-12-03 13:27

网络出版地址: www.cnki.net/kcms/detail/11.1801.TB.20151203.1327.002.html

基金项目: 黑龙江省自然科学基金面上项目(E201138)

通讯作者: 李玉峰, 博士, 教授, 研究方向为复合防腐涂层材料。 E-mail: lyf1170@163.com

引用格式: 李玉峰, 祝晶晶, 高晓辉. 水性聚苯胺/叔氟丙烯酸酯复合防腐涂层的制备及性能[J]. 复合材料学报, 2016, 33(9): 1859-1867.
LI Y F, ZHU J J, GAO X H. Preparation and properties of waterborne polyaniline/versatate-fluoro-acrylate composite anticorrosion coatings[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2016, 33(9): 1859-1867 (in Chinese).

Methacrylate, MMA)、丙烯酸丁酯(Butyl Acrylate, BA)和甲基丙烯酸(Methacrylic Acid, MAA),分析纯,天津科密欧化学试剂开发中心;DFMA,工业级,哈尔滨雪佳氟硅化学有限公司;Veova 10,工业级,天津市四友精细化学品有限公司;1-烯丙氧基-3-(4-壬基苯酚)-2-丙醇聚氧乙烯(10)醚硫酸铵,牌号为 DNS-86,工业级,广州双键贸易有限公司;碳酸氢钠(NaHCO_3),分析纯,吉林省军区化工厂;苯胺(蒸馏后使用)、过硫酸铵(Ammonium Persulfate, APS)、十二烷基硫酸钠(Sodium Dodecyl Sulfate, SDS)和氯化钠(NaCl),分析纯,天津凯通化学试剂有限公司。实验用水为蒸馏水。

1.2 合成与制备

1.2.1 VFAc 乳液的合成

首先,将 0.40 g DNS-86、0.06 g APS 和 0.24 g NaHCO_3 在 24.00 mL 蒸馏水中溶解后,加入装有电动搅拌机、冷凝管和温度计的 250 mL 四口烧瓶中,当体系的温度达到 80 ℃时,同时滴加由 15.00 g BA、14.40 g MMA 和 0.60 g MAA 组成的核单体以及由 0.06 g APS、0.40 g DNS-86 和 18.00 mL 蒸馏水组成的引发剂乳化剂溶液,调整滴加速度,使核单体与引发剂乳化剂溶液同时滴完,滴加完毕后,保温反应 40 min,得到核乳液;然后,向核乳液中加入由 BA、MMA、MAA、Veova 10 和 DFMA 组成的壳单体以及由 0.06 g APS、0.40 g DNS-86 和 18.00 mL 蒸馏水组成的引发剂乳化剂溶液,待滴加完毕后继续反应 1 h,得到 VFAc 乳液,测定得知其固含量为 39.4wt%。为了对比,在保持预加料、核单体和引发剂乳化剂溶液不变的前提下,调整引入功能单体的种类,按照相同的工艺,以 BA、MMA、MAA 和 DFMA 为壳单体制备氟丙烯酸酯(Fluoro-Acrylate, FAc)乳液,测定得知其固含量为 39.3wt%;以 BA、MMA 和 MAA 为壳单体制备 Ac 乳液,测定得知其固含量为 39.6wt%。壳单体的合成配方如表 1 所示。

表 1 壳单体的合成配方

Parameter	Ac emulsion	FAc emulsion	VFAc emulsion
BA content/g	15.00	15.00	12.60
MMA content/g	14.40	12.60	12.60
MAA content/g	0.60	0.60	0.60
DFMA content/g	0	1.80	1.80
Veova 10 content/g	0	0	2.40

1.2.2 PANI 乳液的合成

首先,将 5 mmol SDS 和 100 mL 水加入到装有电动搅拌机、温度计的 250 mL 三口瓶中;然后,搅拌直到 SDS 完全溶解,加入 5 mmol 苯胺,搅拌 30 min;接着,用冰水浴调节温度为 10 ℃,匀速滴加含有 5 mmol 引发剂 APS 的水溶液;最后,待引发剂滴加完毕后,保持 10 ℃反应 6 h,得到稳定的 PANI 乳液,测定得知其固含量为 2.63wt%,乳液颜色为草绿色。

1.2.3 PANI/VFAc 复合涂层的制备

首先,分别用 45、15、10 μm 砂纸打磨电极(或测试钢片)表面;然后,在抛光机上抛光,并用丙酮擦洗电极(或测试钢片)表面的油脂和污物;最后,用水冲洗并放入鼓风干燥箱中干燥,备用。

首先,将合成的 VFAc 乳液和 PANI 乳液直接以 1:1 的质量比混合,磁力搅拌 10 min;然后,用软毛刷涂层处理洁净的电极(或测试钢片)表面,在 30 ℃鼓风干燥箱中烘干 24 h;最后,用漆膜测厚仪测试厚度,经过多次涂刷并测试,将涂层的厚度控制在 $(50\pm5)\mu\text{m}$ 。

1.3 测试与表征

首先,将合成的 VFAc 乳液稀释 600 倍后滴在铜网上,自然干燥;然后,用 $\text{pH}=2.0$ 的磷钨酸溶液染色,在日本日立公司的 H-7650 型透射电子显微镜上观察其形态,加速电压为 100 kV,放大倍数为 20 万倍。

将 Ac、FAc 和 VFAc 乳液破乳后制成粉末,用溴化钾压片,利用美国 PerkinElmer 公司的 Spectrum One 型红外光谱仪测试其结构,波长范围为 $400\sim4\,000\text{ cm}^{-1}$ 。

利用美国 Thermofisher Scientific 公司的 ESCALAB250X 型多功能光电子能谱仪对复合涂层/空气界面(涂层上表面)和复合涂层/基材界面(涂层下表面)进行 XPS 全谱扫描和 F 元素的精细谱扫描,采用 $\text{Al K}\alpha$ 线为 X 光源,功率为 300 W。

采用日本日立公司的 S-4300 型扫描电子显微镜观察 Q235 钢与复合涂层界面处的形貌,加速电压为 20 kV,放大倍数为 5 000 倍。

利用承德试验机有限责任公司的 JY-82B 型接触角测定仪在室温下测定复合涂层对水和乙二醇的静态接触角,每滴水或乙二醇的体积均为 5 μL ,每个样品测量 5 次,取平均值。计算不同复合涂层的表面能:

$$\gamma_s = \gamma_s^d + \gamma_s^p \tag{1}$$

$$\gamma_L(1 + \cos \theta) = 2(\sqrt{\gamma_s^d \gamma_L^d} + \sqrt{\gamma_s^p \gamma_L^p}) \tag{2}$$

式中： γ_s 和 γ_L 分别为复合涂层和测试液体的表面能； γ_s^d 和 γ_s^p 分别为复合涂层的色散分量和极性分量； γ_L^d 和 γ_L^p 分别为测试液体的色散分量和极性分量； θ 为测试液体在复合乳层表面的静态接触角。

将涂有不同涂层的钢片置于蒸馏水中浸泡 48 h，计算复合涂层的吸水率：

$$X = \frac{m_1 - m_0}{m_0} \times 100\% \tag{3}$$

式中： m_0 和 m_1 分别为涂层吸水前和吸水后的质量。

将涂有复合涂层的测试钢片在水中浸泡 24 h 后，按 GB/T 9286—1998^[12]，用上海普申化工机械有限公司的 HGQ 型漆膜划格器测试涂层吸水后与金属基材表面的湿附着力。用上海精密仪器仪表有限公司的 THM-II-F/NF 型涂层测厚仪测试涂层的厚度。

称取质量为 m_2 的 Ac、FAC、VFAc 或 PANI 乳液均匀置于干燥的培养皿（质量为 m_3 ）中，放入 120 ℃ 烘箱中烘至恒重后称量，记为 m_4 ，计算乳液固含量：

$$S = \frac{m_4 - m_3}{m_2} \times 100\% \tag{4}$$

以 3.5wt% NaCl 溶液作为腐蚀介质，用武汉科思特仪器有限公司的 CS310 型电化学工作站测试涂层的电化学阻抗谱和极化曲线，以铂柱电极作为辅助电极，Ag|AgCl 电极作为参比电极，涂有复合涂层的钢片作为工作电极，电极面积为 1 cm²。电化学阻抗谱测试是在开路电位下进行的，频率范围为 10⁻¹~10⁵ Hz，交流幅值为 10 mV。极化曲线的测试电位范围为 -0.2~0.4 V（相对开路电位），扫描速率为 0.5 mV/s。

2 结果与讨论

2.1 VFAc 的结构与组成

图 1 为 VFAc 乳胶粒子的 TEM 照片。可以看出，VFAc 乳胶粒子的粒径在 70~100 nm 之间，分布比较均匀，制备的乳胶粒子呈核-壳结构，内部白色部分为聚丙烯酸酯核，外部灰色部分为聚叔氟丙烯酸酯壳。将 Veova 10 和 DFMA 聚在乳胶粒子的壳上，有利于改善分子链结构，使含氟链段在乳液成膜的过程中向表面迁移。

图 2 为改性丙烯酸酯聚合物的 FTIR 谱图。可见，3 种聚合物均在 3 436、2 960、2 875、1 736 和

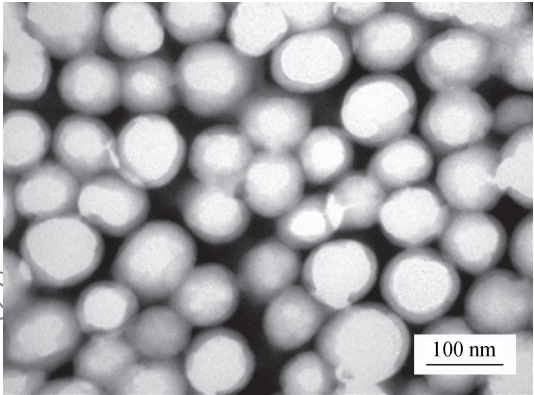


图 1 VFAc 乳胶粒子的 TEM 照片
Fig. 1 TEM photograph of VFAc emulsion particles

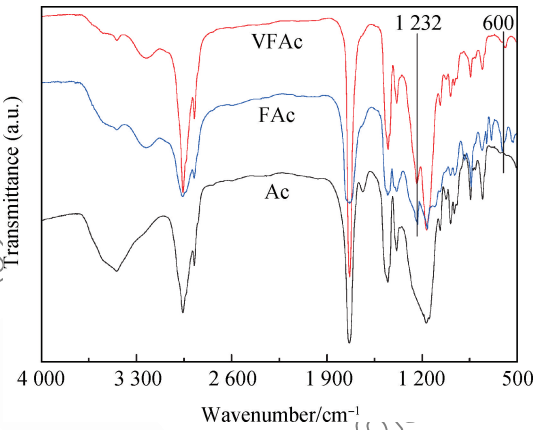


图 2 改性丙烯酸酯聚合物的 FTIR 谱图
Fig. 2 FTIR spectra of modified acrylate polymers

1 241 cm⁻¹ 处出现较强的吸收峰，分别对应—OH、—CH₂—CH₂—、—C=O 和—C—O—的伸缩振动吸收峰^[13]。FAC 的 FTIR 谱图在 1 232 cm⁻¹ 处出现了 C—F 的伸缩振动峰，在 600 cm⁻¹ 处相应出现了 C—F 的弯曲振动峰^[14]，证明 DFMA 已键接到聚合物链上。在 VFAc 的 FTIR 谱图中，2 960 cm⁻¹ 处—CH₃ 吸收峰的强度更强，这是 Veova 10 中甲基伸缩振动的结果。

2.2 复合涂层的表面性能及附着力

图 3(a)为 PANI/VFAc 复合涂层的 XPS 全谱，可以看出复合涂层主要是由 F、O、C 和 N 元素组成的。涂层上下表面 F 元素的精细谱如图 3(b)所示。可见，涂层上表面 F 元素的吸收峰强度明显强于涂层下表面，说明聚合物中 Veova 10 的引入以及复合乳液中 PANI 乳液的引入并没有影响复合乳液在成膜过程中含氟链段向上表面的迁移，含氟链段在复合涂层上表面富集，从而提高其疏水性能。

表 2 为复合涂层的接触角、表面自由能、吸水率及湿附着力等级。与 PANI/Ac 复合涂层相比, PANI/FAc 复合涂层的水接触角由 85.42°增大到 96.48°, 乙二醇接触角由 68.57°增大到 75.24°, 表面自由能由 21.73 mN·m⁻¹降低到 20.41 mN·m⁻¹, 吸水率由 8.56%下降到 4.91%。这是因为含

氟单体是一种具有低表面能的单体, 在复合乳液成膜时, 含氟链段会向涂层表面迁移, 降低表面能, 提高了涂层的接触角和耐水性。含氟单体同时也是一种硬单体, 其引入会影响涂层与基材的粘附性, 特别是涂层吸水后的附着力, 因此使涂层的湿附着力下降了 1 级。PANI/VFAc 复合涂层的湿附着力

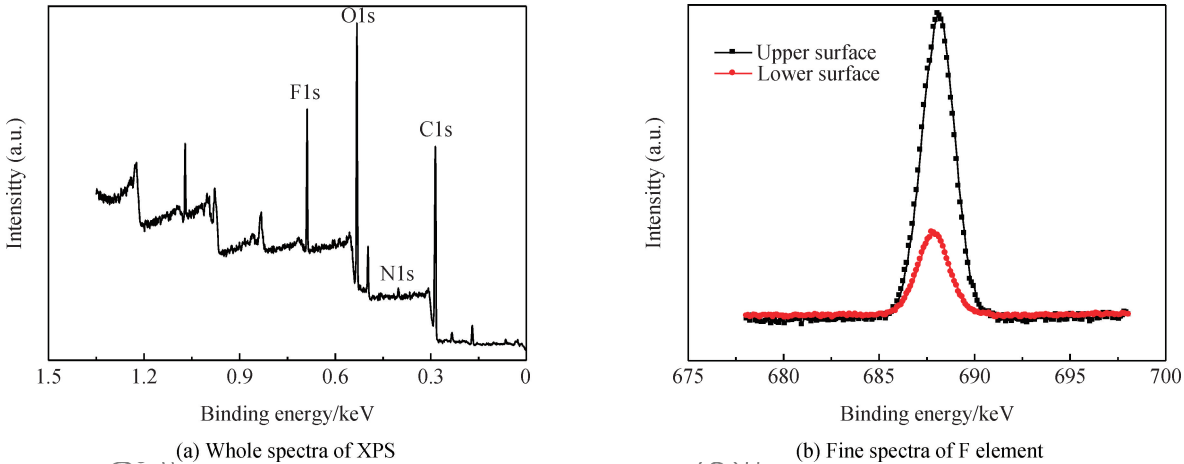


图 3 PANI/VFAc 复合涂层的 XPS
Fig. 3 XPS of PANI/VFAc composite coatings

表 2 复合涂层的接触角、表面自由能、吸水率及湿附着力等级

Table 2 Contact angles, surface free energies, water absorptions and grades of wet adhesions for composite coatings					
Composite coating	Water contact angle/(°)	Ethylene glycol contact angle/(°)	Surface free energy/(mN·m ⁻¹)	Water absorption/%	Grade of wet adhesion
PANI/Ac	85.42	68.57	21.73	8.56	1
PANI/FAc	96.48	75.24	20.41	4.91	2
PANI/VFAc	97.56	77.98	18.27	3.29	0

较 PANI/Ac 和 PANI/FAc 复合涂层的明显提高, 为 0 级, 吸水率也下降到 3.29%, 说明 Veova 10 的引入使涂层的耐水性和湿附着力得到提高。这是因为 Veova 10 是一种伞状结构的软单体, 其引入可以增加分子链的柔韧性并屏蔽分子链。该涂层的水接触角和乙二醇接触角较 PANI/FAc 复合涂层略有提高, 表面能降低, 说明 Veova 10 的引入不但没有影响含氟链段的表面迁移, 还增强了屏蔽效应。

2.3 防腐蚀性能

图 4 为未涂覆及涂覆 PANI/改性丙烯酸酯复合涂层的 Q235 钢的动电位极化曲线, 表 3 为未涂覆及涂覆 PANI/改性丙烯酸酯复合涂层的 Q235 钢的动电位极化曲线拟合数据。可以看出, PANI/VFAc、PANI/FAc 和 PANI/Ac 复合涂层的腐蚀电位较 Q235 钢的分别正移了 0.20、0.16、0.09 V。腐蚀电位越正, 涂层对金属的防腐蚀效果越好^[15-16],

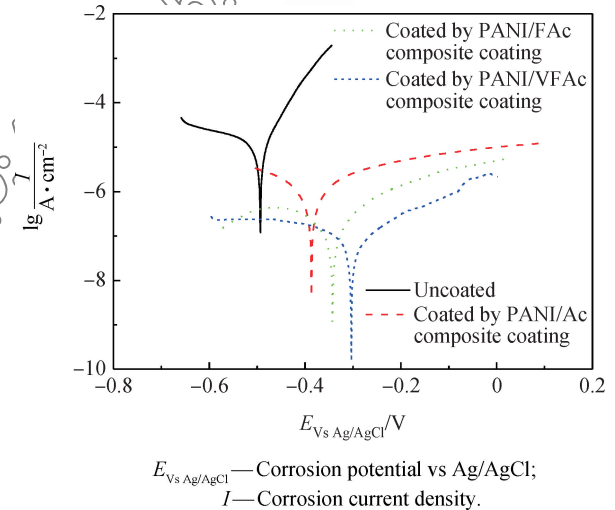


图 4 未涂覆及涂覆 PANI/改性丙烯酸酯复合涂层的 Q235 钢的动电位极化曲线
Fig. 4 Potentiodynamic polarization curves for Q235 steel uncoated and coated by PANI/modified acrylate composite coatings

表 3 未涂覆及涂覆 PANI/改性丙烯酸酯复合涂层的 Q235 钢的动电位极化曲线拟合数据

Table 3 Fitting data of potentiodynamic polarization curves for Q235 steel uncoated and coated by PANI/modified acrylate composite coatings

Sample	Corrosion rate/(mm · y ⁻¹)	Polarization resistance/Ω	Corrosion current density/(A · cm ⁻²)	Corrosion potential/V	Corrosion efficiency/%
Uncoated	0.20	1.50×10 ³	1.71×10 ⁻⁵	-0.50	
Coated by PANI/Ac coating	1.03×10 ⁻²	2.98×10 ⁴	8.76×10 ⁻⁷	-0.41	94.97
Coated by PANI/FAc coating	1.84×10 ⁻³	1.67×10 ⁵	1.57×10 ⁻⁷	-0.34	99.10
Coated by PANI/VFAC coating	1.03×10 ⁻³	3.00×10 ⁵	8.72×10 ⁻⁸	-0.30	99.50

说明 3 种复合涂层对 Q235 钢都具有较好的防腐性能, 且 PANI/VFAC 复合涂层的防腐性能最好。另外, 涂覆涂层电极的腐蚀电流密度较 Q235 钢都有显著下降, 并且其腐蚀电流密度随着涂层疏水性和附着力的提高而降低。其中疏水性和附着力最好的 PANI/VFAC 复合涂层腐蚀电流密度最低, 为 $8.72 \times 10^{-8} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$, 较 Q235 钢的腐蚀电流密度下降了 3 个数量级, 较 PANI/Ac 和 PANI/FAC 复合涂层的腐蚀电流密度下降了 1 个数量级; 防腐效率最大, 达到了 99.50%。

因此, PANI/VFAC 复合涂层可以有效提高涂层的防腐性能, 这种防腐性能得益于 VFAC 涂层本身具有良好的疏水性和湿附着力, 为复合涂层提供了良好的屏蔽性能, 有效阻止了腐蚀介质渗入涂层并在其中扩散。

图 5 为未涂覆及涂覆 PANI/改性丙烯酸酯复合涂层的 Q235 钢的电化学阻抗谱。图 5(a) 为未涂覆 Q235 钢的 Nyquist 曲线。可见, Q235 钢的 Nyquist 曲线由高频容抗弧和低频感抗弧组成; 容抗弧半径非常小, 说明电阻较小; 在低频处出现感抗, 说明在测试过程中电极发生点蚀^[17]。未涂覆 Q235 钢的 Bode 曲线如图 5(b) 所示。可见, 未涂覆 Q235 钢的 Bode 曲线在频率为 0.1 Hz 时的阻抗 $Z_{\text{mod } 0.1 \text{ Hz}}$ 很小, 说明未涂覆 Q235 钢在腐蚀溶液中很容易被腐蚀。

图 5(c) 为涂覆 PANI/Ac 复合涂层的 Q235 钢的 Nyquist 曲线。可见, 涂覆 PANI/Ac 复合涂层的 Q235 钢的 Nyquist 曲线由高频容抗弧和低频扩散组成, 随着时间的延长, 高频处容抗弧半径逐渐减小, 说明腐蚀介质不断渗入涂层; 浸泡至 168 h 时, 高频容抗弧的半径已经很小, 低频扩散严重, 但没有发现金属腐蚀, 这是涂层中聚苯胺使 Q235 钢表面钝化的结果。

涂覆 PANI/FAC 复合涂层的 Q235 钢的

Nyquist 曲线如图 5(e) 所示。可见, 涂覆 PANI/FAC 复合涂层的 Q235 钢的 Nyquist 曲线在浸泡初期表现为单一容抗弧, 说明涂层具有良好的防腐性能; 随着时间的延长, 容抗弧尾部出现轻微扩散, 说明腐蚀介质在该涂层中的扩散比其在 PANI/Ac 复合涂层中的慢; 浸泡至 96 h 时, Nyquist 曲线表现出 2 个容抗弧, 低频处出现容抗弧表明涂层中出现双电层电容, 这可能是由于 PANI/FAC 复合涂层的湿附着力不好, 腐蚀介质的浸入使涂层逐渐与 Q235 钢分离。

涂覆 PANI/VFAC 复合涂层的 Q235 钢的 Nyquist 曲线如图 5(g) 所示。可见, 涂覆 PANI/VFAC 复合涂层的 Q235 钢的 Nyquist 曲线在浸泡初期表现为单一容抗弧, 随着时间的延长, 容抗弧半径减小, 并出现轻微扩散现象, 但在浸泡后期没有出现双电层电容, 证明涂层附着力良好。

比较 PANI/Ac、PANI/FAC 和 PANI/VFAC 复合涂层浸泡初期的容抗弧半径, 发现半径依次增大, 说明这 3 种涂层涂覆 Q235 钢的防腐性能逐渐增强^[18]。

图 5(d)、图 5(f) 和图 5(h) 分别为 PANI/Ac、PANI/FAC 和 PANI/VFAC 复合涂层的 Bode 曲线。可以看出, 涂层的 $Z_{\text{mod } 0.1 \text{ Hz}}$ 随着时间的延长而减小, 而 PANI/VFAC 复合涂层的 $Z_{\text{mod } 0.1 \text{ Hz}}$ 减小速度最为缓慢。在 PANI 含量相同时, PANI/VFAC 复合涂层具有更好的疏水性和更高的湿附着力, 因此该复合涂层具有最好的屏蔽性能, 有效阻止了腐蚀介质的浸入, 该结果与极化曲线测试结果一致。

2.4 表面形貌

将 Q235 钢在 3.5wt% NaCl 溶液中腐蚀 24 h, 观察腐蚀前后其表面形貌。图 6 为 Q235 钢表面的 SEM 照片。可以看出, 腐蚀前未涂覆 Q235 钢的表面光滑洁净、略带少许由于打磨而留下的划痕; 未涂覆 Q235 钢腐蚀后, 表面形成了花瓣状的铁锈, 该

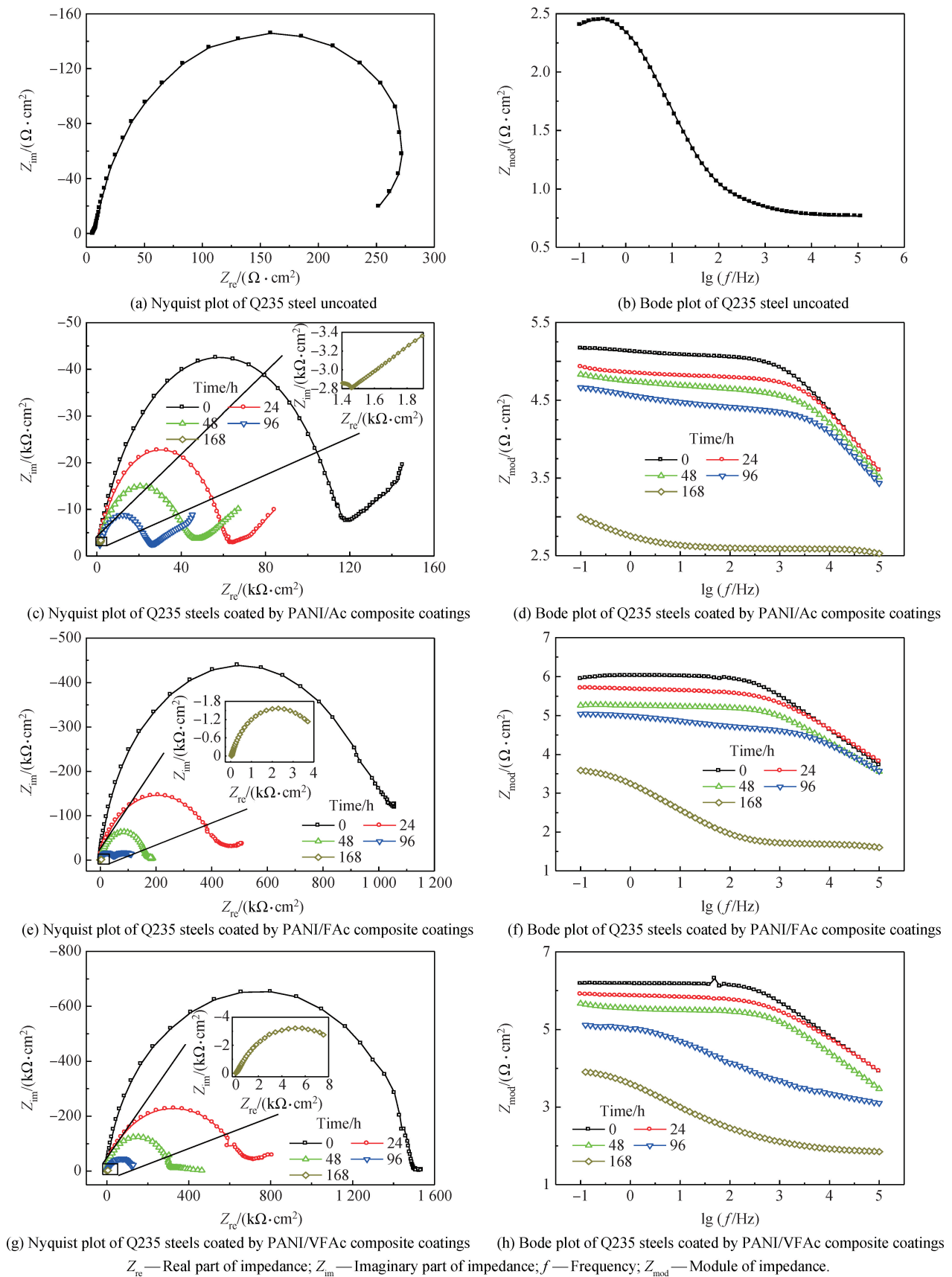
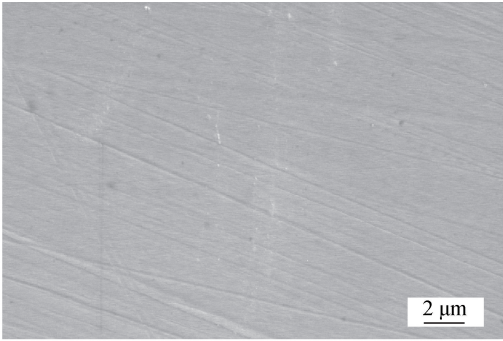
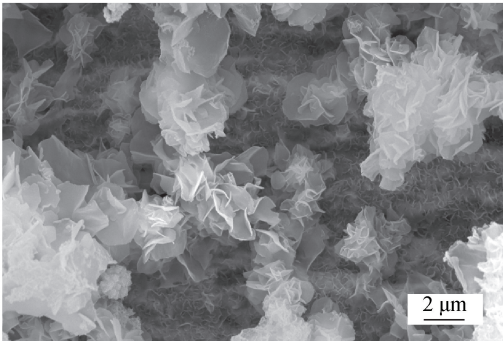


图5 未涂覆及涂覆 PANI/改性丙烯酸酯复合涂层的 Q235 钢的电化学阻抗谱

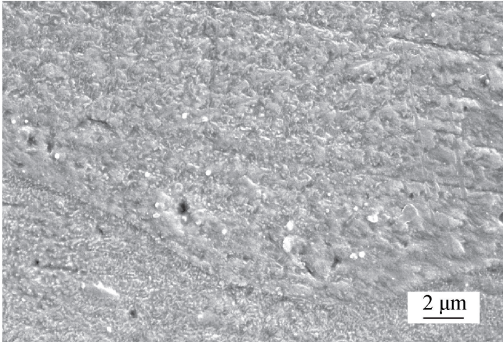
Fig. 5 Electrochemical impedance spectra for Q235 steel uncoated and coated by PANI/modified acrylate composite coatings



(a) Q235 steel uncoated before corrosion



(b) Q235 steel uncoated after corrosion



(c) Q235 steel coated by PANI/VFAC composite coating after corrosion

图6 Q235钢表面的SEM照片

Fig. 6 SEM photographs of Q235 steel surfaces

铁锈特别疏松, 不能对金属形成保护作用; 而涂覆 PANI/VFAC 复合涂层的 Q235 钢在腐蚀后揭掉涂层, 可以看到在 Q235 钢表面产生了一层致密的保护膜, 该膜为复合涂层中的 PANI 组分在腐蚀介质的作用下使金属钝化形成的, 钝化膜层与 PANI/VFAC 复合涂层一起对金属具有长期的保护作用。

3 结 论

(1) 叔碳酸乙烯酯(Versatate, Veova 10)和甲基丙烯酸十二氟庚酯(Dodecafluoroheptyl Methacrylate, DFMA)已成功引入丙烯酸酯聚合物链中, 叔氟丙烯酸酯(Versatate-Fluoro-Acrylate, VFAC)乳胶粒子具有核-壳结构。

(2) 在聚苯胺(Polyaniline, PANI)/VFAC 复合乳液的成膜过程中, 含氟链段会向表面迁移, 从而有效提高了复合涂层的疏水性; 而 Veova 10 的引入进一步提高了复合涂层的湿附着力和疏水性。复合涂层的水接触角达到 97.56° , 吸水率为 3.29% , 附着力为 0 级。

(3) PANI/VFAC 复合涂层的防腐蚀性能较好, 其腐蚀电流密度为 $8.72 \times 10^{-8} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$, 电化学阻抗为 $10^6 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 。

(4) 扫描电子显微镜观察到 PANI/VFAC 复合涂层可以使 Q235 钢表面钝化, 形成一层保护膜。

参考文献:

[1] PEREIRA DA SILVA J E, CORDOBA DE TORRESI S I, TORRESI R M. Polyaniline/poly (methylmethacrylate) blends for corrosion protection: The effect of passivating dopants on different metals[J]. Progress in Organic Coatings, 2007, 58(1): 33-39.

[2] CASTILLO-CASTRO T D, CASTILLO-ORTEGA M M, HERRERA-FRANCO P J. Electrical, mechanical and piezoresistive behavior of a polyaniline/poly(n-butyl methacrylate) composite[J]. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2009, 40(10): 1573-1579.

[3] NICOLETA P, ION G, SMARANDA I, et al. Acrylic blends based on polyaniline Factorial design[J]. Synthetic Metals, 2009, 159(5-6): 501-507.

[4] JAFARZADEH S, JOHANSSON M, SUNDELL P E, et al. UV-curable acrylate-based nanocomposites: Effect of polyaniline additives on the curing performance[J]. Polymers for Advanced Technologies, 2013, 24(7): 668-678.

[5] 黄健涵, 王治安, 李倩倩, 等. 对甲苯磺酸掺杂聚苯胺对镁的防腐蚀性能[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2008, 20(4): 283-285.

[6] HUANG J H, WANG Z A, LI Q Q, et al. Anticorrosion property of p-methylphenylsulfonic acid doped polyaniline for magnesium[J]. Corrosion Science and Protection Technology, 2008, 20(4): 283-285 (in Chinese).

[7] 肖伟玲. 聚苯胺/聚丙烯酸酯包裹炭黑乳液的制备及防腐蚀性能的研究[D]. 武汉: 武汉科技大学, 2008.

[8] XIAO W L. Prepared of polyaniline/polyacrylate coated carbon black emulsion and its anticorrosion properties study[D]. Wuhan: Wuhan University of Science and Technology, 2008 (in Chinese).

[9] WANG C, LI X R, DU B, et al. Preparation and properties of a novel waterborne fluorinated polyurethane-acrylate hybrid emulsion[J]. Colloid and Polymer Science, 2014, 292(3): 579-587.

[10] ZHOU J H, ZHANG L, MA J Z. Fluorinated polyacrylate

- emulsifier-free emulsion mediated by poly(acrylic acid)-b-poly (hexafluorobutyl acrylate) trithiocarbonate via ab initio RAFT emulsion polymerization[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2013, 223: 8-17.
- [9] NOOTENS C. VeoVa 10 vinyl ester based binders for interior silk and exterior architectural paints[J]. *Paintindia*, 2014, 64(3): 54-58.
- [10] KOUKIOTIS C, SIDERIDOU I D. Synthesis and characterization of latexes based on copolymers BA\MMA\DAAM and BA\MMA\VEOVA-10\DAAM and the corresponding 1K crosslinkable binder using the adipic acid dihydrazide as crosslinking agent[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2010, 69(4): 504-509.
- [11] 李玉峰, 祝晶晶, 于周茂. 核壳型叔碳改性氟丙乳液的合成与性能[J]. *材料保护*, 2013, 46(5): 11-13.
- LI Y F, ZHU J J, YU Z M. Preparation and performance of core-shell structure fluorocarbon acrylate emulsion modified by versatate[J]. *Materials Protection*, 2013, 46(5): 11-13 (in Chinese).
- [12] 全国涂料和颜料标准化技术委员会. 色漆和清漆 漆膜的划格试验: GB/T 9286—1998[S]. 北京: 中国标准出版社, 1998.
- National Technical Committee on Paints & Pigments of Standardization Administration of China. GB/T 9286—1998 Paints and varnishes—Cross cut test for films[S]. Beijing: Standards Press of China, 1998 (in Chinese).
- [13] 倪士宝, 王政, 聂王焰, 等. 丙烯酸酯/纳米 SiO_2 复合细乳液的制备与表征[J]. *材料工程*, 2012(9): 66-69.
- NI S B, WANG Z, NIE W Y, et al. Preparation and characterization of acrylate/nanosilica composite miniemulsion[J]. *Journal of Materials Engineering*, 2012(9): 66-69 (in Chinese).
- nese).
- [14] ZANG L M, ZHANG H, LUO J H, et al. Preparation of fluorine-containing polyacrylate emulsion by a UV-initiated polymerization[J]. *Journal of Macromolecular Science, Part A: Pure and Applied Chemistry*, 2011, 48(5): 332-338.
- [15] 邢翠娟, 于良民, 张志明. 超疏水性聚苯胺微/纳米结构的合成及防腐性能[J]. *高等学校化学学报*, 2013, 34(8): 1999-2004.
- XING C J, YU L M, ZHANG Z M. Superhydrophobic poly-aniline micro/nano structures as anticorrosion coating[J]. *Chemical Journal of Chinese Universities*, 2013, 34(8): 1999-2004 (in Chinese).
- [16] 李恒, 李澄, 王加余. 含碳纳米管有机-无机复合涂层的制备与防护性能[J]. *复合材料学报*, 2010, 27(6): 38-44.
- LI H, LI C, WANG J Y. Preparation and protective effects of carbon nanotube-containing organic-inorganic composite coatings on aluminum alloys[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2010, 27(6): 38-44 (in Chinese).
- [17] 杜楠, 叶超, 田文明, 等. 304 不锈钢点蚀行为的电化学阻抗谱研究[J]. *材料工程*, 2014(6): 68-73.
- DU N, YE C, TIAN W M, et al. 304 stainless steel pitting behavior by means of electrochemical impedance spectroscopy[J]. *Journal of Materials Engineering*, 2014(6): 68-73 (in Chinese).
- [18] 何毅, 陈春林, 罗智, 等. TiO_2 -MWCNTs 的制备及 TiO_2 -MWCNTs/epoxy 复合涂层性能[J]. *复合材料学报*, 2014, 31(2): 429-435.
- HE Y, CHEN C L, LUO Z, et al. Preparation of TiO_2 -MWCNTs and properties of TiO_2 -MWCNTs/epoxy composite epoxy coatings[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2014, 31(2): 429-435 (in Chinese).

Preparation and properties of waterborne polyaniline/versatate-fluoro-acrylate composite anticorrosion coatings

LI Yufeng^{1,*}, ZHU Jingjing¹, GAO Xiaohui²

(1. College of Material Science and Engineering, Qiqihar University, Qiqihar 161006, China;

2. College of Chemistry and Chemical Engineering, Qiqihar University, Qiqihar 161006, China)

Abstract: In order to investigate the effects of waterborne polyaniline/versatate-fluoro-acrylate (PANI/VFAC) composite coating on anticorrosion performance of Q235 steel, VFAC emulsion was synthesized firstly by using versatate (Veova 10) and dodecafluoroheptyl methacrylate (DFMA) as the functional monomers, and after mixed with PANI emulsion, it was applied to the surface of Q235 steel to prepare PANI/VFAC composite coatings. Then, the structure of VFAC was characterized by TEM and FTIR, the surface performance of composite coatings was evaluated by XPS and contact angle (CA), and the influences of different modified acrylate emulsions on the anticorrosion performances of the composite coatings were investigated by electrochemical method. The results show that the water contact angle of PANI/VFAC composite coating is 97.56°, the grade of wet adhesion is 0, which means the coating shows preferable hydrophobicity. The corrosion current density is $8.72 \times 10^{-8} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$, and the electrochemical impedance reaches $10^6 \Omega \cdot \text{cm}^2$. The conclusions obtained show that PANI/VFAC composite coating has preferable anticorrosion performance for Q235 steel.

Keywords: polyaniline; versatate-fluoro-acrylate; waterborne; polymer-matrix composites; corrosion