

磷酸酯改性丙烯酸酯复合乳液的制备及其耐腐蚀性能研究

王小荣^{1*}, 马国艳², 王成俊³

(1. 咸阳师范学院化学与化工学院, 咸阳 712000; 2. 西安石油大学化学化工学院, 西安 710065;
3. 陕西延长石油(集团)有限责任公司研究院, 西安 710075)

摘要: 本实验采用乙二醇甲基丙烯酸酯磷酸酯(HEMAP)作为共聚功能单体, 与交联功能单体 *N*-(异丁氧基)甲基丙烯酸酐、丙烯酸、甲基丙烯酸甲酯等在可聚合型表面活性剂作用下通过乳液聚合法合成了磷酸酯改性丙烯酸酯乳液体系。通过粒径分析仪、红外光谱仪、热失重分析仪、电化学工作站、耐盐雾试验机等重点探讨不同含量 HEMAP 对乳液及涂层的粒径、结构、耐热性及耐腐蚀性的影响。结果表明, 当磷酸酯功能单体的用量从 0.5% 增加到 2% 时, 乳液粒径从 883.7 nm 减小到 427.9 nm, PDI 较低, 且胶膜热失重速率变缓。加入 HEMAP 单体后涂层的腐蚀电位升高, 腐蚀电流变小, 阻抗值升高, 金属基材的耐腐蚀性能变好。

关键词: 丙烯酸酯改性; 磷酸酯功能单体; 耐腐蚀性能

引言

金属材料在我们日常生活中有很大的需求量, 但金属长期暴露在环境中, 表面容易发生锈蚀, 性能会大幅降低。由于金属腐蚀带来的经济损失较为严重, 因此金属腐蚀一直是一个令人头疼的问题^[1~5]。因此, 有必要采取一定的方法对金属进行防护。常见的金属防腐措施主要有缓蚀剂保护法、电化学保护法和涂层保护法^[6~11], 其中尤以在金属基材表面涂覆一层防腐涂层的涂层保护法最为有效, 应用最为广泛。

张东阳等^[12]发现溶剂型树脂是目前最常用于普通金属的防腐涂层的树脂, 但有机溶剂对人体有害, 而且会造成环境污染。因此, 寻找一个绿色又高效的方法解决金属腐蚀更是重中之重, 丙烯酸酯乳液的出现为人们找到了新的解决方向。丙烯酸酯乳液具有良好的耐候性、较佳的耐腐蚀性、优异的粘附性等, 是如今防水涂料中最常用的水性化树脂之一, 已经被列进国家耐腐蚀的化学物质的标准中。但丙烯酸酯类作为防腐涂料的主要成膜物质, 与金属基材间仅通过氢键等次级键与基材结合, 在潮湿环境中, 水分子易进入界面, 使金属表面防腐性下降^[13]。磷酸酯是一类具有优良润湿性、抗静电性、阻燃性及耐腐蚀性的环境友好材料, 磷酸酯基团可与金属基材产生较强的磷化作用, 形成一层致密的磷化膜, 使得水分子不易侵蚀基材, 从而提高金属基材耐腐蚀性能。

本实验采用乙二醇甲基丙烯酸酯磷酸酯(HEMAP)作为共聚功能单体通过乳液聚合法合成磷酸酯改性丙烯酸酯乳液体系, 同时为进一步消除小分子乳化剂对涂层性能的影响及改善丙烯酸酯聚合物容易发粘的缺陷, 在聚合过程中引入 SR-10 新型可聚合型表面活性剂和交联功能单体 *N*-(异丁氧基)甲基丙烯酸酐, 以期进一步提高涂层的性能。本实验利用粒径分析仪、红外光谱仪、热失重分析仪、电化学工作站、耐盐雾试验重点探讨不同含量 HEMAP 对乳液及涂层的粒径、结构、耐热性及耐腐蚀性的影响, 进而得到一种性能优良的可用于金属防腐的新型丙烯酸酯乳液。

1 实验部分

1.1 试剂及仪器

丙烯酸(AA), 丙烯酸丁酯(BA), 甲基丙烯酸甲酯(MMA), 济南银润化工有限公司; 乙二醇甲基丙烯

10.14028/j.cnki.1003-3726.2021.02.008

收稿: 2020-04-07; 修回: 2020-12-15;

基金项目: 陕西省教育厅科研计划项目(19JK0926);

* 通讯联系人: 王小荣(1985-), 女, 博士, 讲师, 主要从事水性高分子涂料方面的研究。E-mail: xiaowang200508@126.com.

酸酯磷酸酯(HEMA),杭州拓目科技有限公司;N-(异丁氧基)甲基丙烯酰胺(IBMA),广州市三旺化工材料有限公司;SR-10,佛山市顺德区佳孚贸易有限公司;过硫酸铵(APS),广州晴轩化工科技有限公司。

Zetasizer NANO-ZS90 型激光散射粒度仪,英国 Malvern 公司;Nexus670 型傅立叶变换红外光谱仪,美国 Nicolet 公司;TA Q500 型热重分析仪,美国 TA 公司;CHI660C 电化学工作站,上海辰华有限公司;QFH 型漆膜划格仪,西安明克斯检测设备有限公司;HJ-YW60 型盐水喷雾试验机,东莞市恒骏仪器设备有限公司。

1.2 聚合物合成工艺

(1)种子乳液的制备

将三口烧瓶放入可控温水浴锅中,升温至 80℃ 后加入去离子水和乳化剂 SR-10,搅拌均匀;将 MMA、BA、AA、IBMA 和 HEMA 单体混合液总量的 1/4 加入反应器,同时加入 1/4 的引发剂,制得种子乳液。

(2)PAMA 乳液的制备

保持体系温度 80℃,开始缓慢滴加剩余单体和引发剂溶液,滴加时间控制在 2h 左右;待剩余单体滴加完后再保温 30min,随后降至室温加入氨水调节体系 pH 值至 8~9,即可制备出磷酸酯百分含量为分别为 1%、1.5%、2%、2.5% 的磷酸酯改性丙烯酸酯乳液(PAMA),分别记为 PAMA1、PAMA1.5、PAMA2、PAMA2.5。同时做空白实验,制备不添加 HEMA 单体的 PAMA 乳液,记为 PAMA0。其中,MMA、BA、AA、IBMA 分别占单体总质量分数的 10%、5%、2%、1.5%。

(3)PAMA 乳胶膜的制备

准确量取 20g PAMA 乳液,加入 0.10g 成膜助剂,待分散均匀后缓慢倒入聚四氟乙烯板(100mm×100mm×1mm)上,待表面干燥后,将聚四氟乙烯板放入烘箱中 60℃ 干燥 24h,冷却后放入干燥器中干燥待用。

1.3 性能测试

采用激光散射粒度仪测试乳液的粒径(Dz)以及多分散指数(PDI);采用傅立叶红外光谱仪对 PAMA 胶膜结构进行表征;采用热重分析仪对 PAMA 胶膜进行热稳定性测试;采用电化学工作站测定 PAMA 乳液的 Tafel 曲线和电化学阻抗谱;根据 GB/T 9286-1998 对 PAMA 涂层的附着力进行测试;根据 GB/T 1771-2007 对 PAMA 涂层耐盐雾性能进行测试。

2 结果与讨论

2.1 PAMA 胶膜的红外光谱测试

图 1 为 PAMA1 胶膜的红外光谱图,3361cm⁻¹ 是 PAMA 中—NH 和—OH 的伸缩振动吸收峰,2961cm⁻¹ 处的峰是甲基—CH₃ 的伸缩振动吸收峰,1654cm⁻¹ 是丙烯酸酯单体中 C=O 的伸缩振动吸收峰,在 1389cm⁻¹ 处的伸缩振动特征吸收特征峰是—C—O—P 化学键,1091~1048cm⁻¹ 处为 C—O 键的特征吸收峰,在 885cm⁻¹ 之间有一明显的峰,说明此处有 P—O—C 存在^[6],证明 PAMA 体系中存在磷酸酯特征基团。同时,在 1600~1500cm⁻¹ 之间没有出现特征峰,说明乳液中已经不存在 C=C 双键,说明体系中的不饱和键已经完全反应。

2.2 PAMA 乳液的粒径分析

图 2 为不同 HEMA 含量 PAMA 乳液体系的粒径图,当磷酸酯单体含量从 0% 逐步增加到 2.5% 时,PAMA 的粒径呈现先降低而后增加的趋势,同时所有乳液的多分散指数(PDI)均较小。当磷酸酯功能单体的用量从 0% 增加到 2% 时,乳液粒径从 883.7nm 减小到 427.9nm,这主要是因为 HEMA 分子结构中具有羟基基团,这些羟基基团具有较强的亲水性,使得整个合成过程可以平稳进行,同时在反应型乳化剂的作用下,可以在体系内部形成更多的胶束^[14],从而使得乳液体系的粒径逐渐减小,而当磷酸酯

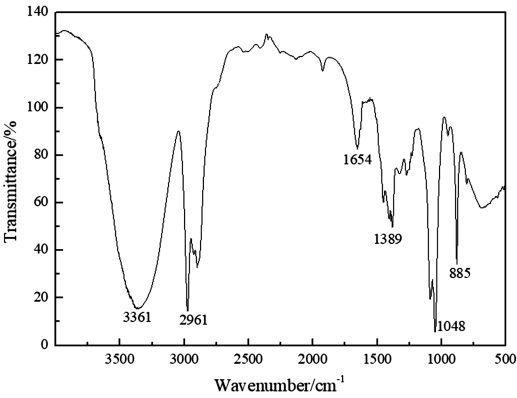


图 1 PAMA1 胶膜的红外光谱图

Figure 1 The FTIR absorption peaks of PAMA1

含量继续增加, HEMAP 分子体系中的羟基会与水作用形成氢键, 在粒子表层会形成水化层, 同时由于磷酸酯单体在体系中含量的增加, 导致乳液聚合过程中成核的粒子数目增多^[15], 因此随着磷酸酯含量的进一步提升, 乳液的平均粒径会有所提高。从以上分析可以看出, 当磷酸酯含量为 2% 时, PAMA 乳液的平均粒径最小, PDI 较低, 粒子分布均匀。

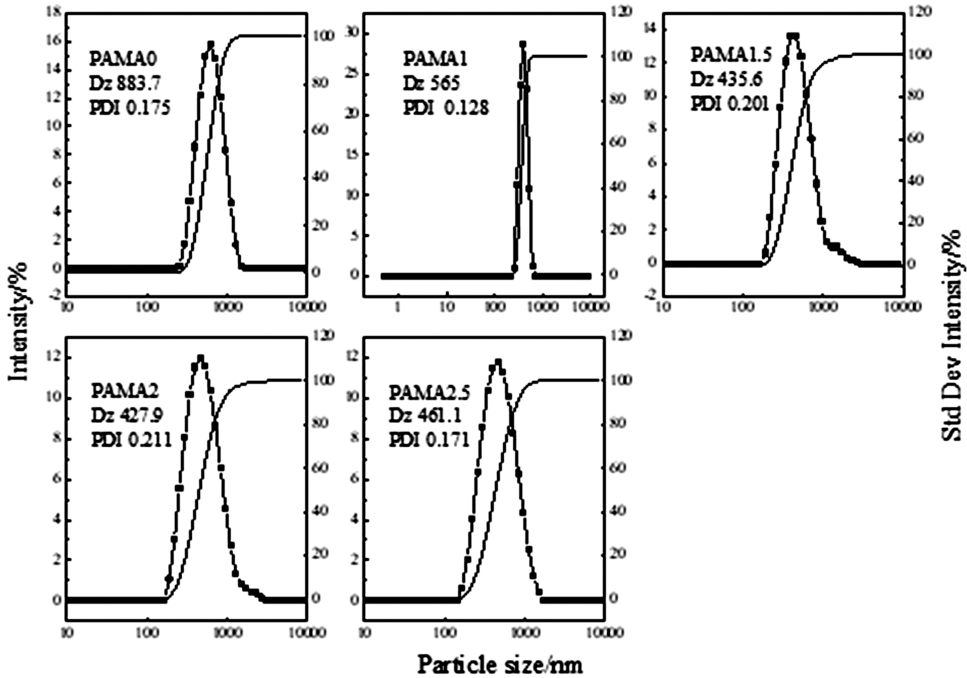


图 2 不同 HEMAP 含量的 PAMA 乳液体系的粒径图

Figure 2 Particle sizes of PAMA emulsions with different HEMAP content

2.3 PAMA 胶膜的热稳定性分析

图 3 为不同 HEMAP 含量下 PAMA 胶膜的热失重曲线图, 表 1 为 PAMA 胶膜的热失重数据。由图 3 和表 1 中可以看出, PAMA 系列胶膜在 150℃ 以前, 基本未发生分解, 且添加 HEMAP 组分的胶膜初始分解温度(168℃, 239℃, 224℃)略低于未添加 HEMAP 组分的胶膜初始分解温度(250℃), 这可能是由于引入的 HEMAP 含磷功能单体中的 P—O、P—C、P—H 等化学键的断裂导致的, 这些化学键的键能较低, 分别为 410kJ/mol、264kJ/mol、322kJ/mol, 容易在较低温度下发生分解^[16]。但随着温度的升

高,当温度超过 300℃时,未添加 HEMAP 组分的胶膜热失重速率开始加快,而添加 HEMAP 组分的胶膜在高温下,随着磷酸酯单体含量的升高,热失重速率变缓,这主要是由于含磷单体氧化分解成含氧酸(P_3O_6 、 P_4O_8 和 P_4O_9 等),这些化合物可以使得聚丙烯酸酯聚合物燃烧成炭速率加快,生成的炭层可以隔绝热量和氧气,从而使得聚合物降解速率变缓^[17],在一定程度上改善 PAMA 胶膜体系的热稳定性。从图 3 和表 1 中可以看出,较佳的磷酸酯单体用量为 2%。

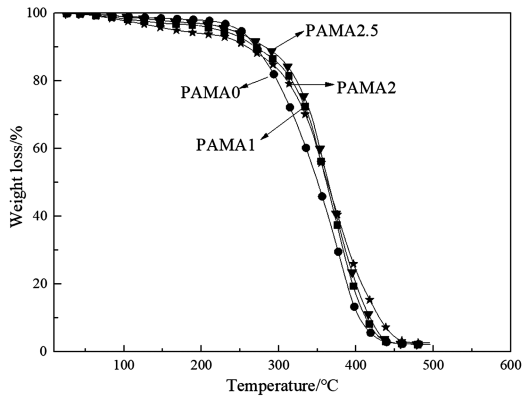


图 3 不同 HEMAP 含量的 PAMA 胶膜的热失重曲线图

Figure 3 TGA curves for PAMA films with different HEMAP content

表 1 不同 HEMAP 含量的 PAMA 胶膜的 TGA 数据

Table 1 TGA data for PAMA membranes with different HEMAP content

样品	TG/℃		
	T_5	T_{50}	T_{90}
PAMA0	250	350	404
PAMA1	168	361	412
PAMA2	224	363	429
PAMA2.5	239	364	418

2.4 不同 HEMAP 含量对涂料耐腐蚀性能的影响

2.4.1 涂覆 PAMA 涂层的铁板在盐溶液中的 Tafel 曲线分析 金属在含电解质水溶液中或者在潮湿环境下发生腐蚀,在腐蚀过程中进行电极反应,形成腐蚀电池,产生腐蚀电流。一般情况下,腐蚀电位越高,腐蚀电流越小,涂层的耐腐蚀能力越强。图 4 为涂覆不同 HEMAP 含量 PAMA 涂层的铁板在 3.5% NaCl 溶液的 Tafel 极化曲线图,表 2 为涂覆不同 HEMAP 含量 PAMA 涂层的电化学测试结果。从以上数据可以看出,未添加 HEMAP 涂层试样腐蚀电位为-0.784V,腐蚀电流为 $1.239 \times 10^{-6} \text{ A} \cdot \text{cm}^2$ 。与此试样相比,添加了 HEMAP 涂层试样的腐蚀电位升高,腐蚀电流变小,表明 PAMA 系列涂层均可以有有效的保护金属试样免受腐蚀。当 HEMAP 含量为 2%时,此时腐蚀电位最大为-0.547V,腐蚀电流最小为 $1.840 \times 10^{-8} \text{ A} \cdot \text{cm}^2$,与 PAMA0 相比,腐蚀电流下降了 2 个数量级。这主要是因为磷酸酯基团通过共价键的形式将 PAMA 涂层牢固地连接到金属基材上,使得基材免受锈蚀^[18]。但当 HEMAP 含量增加到 2.5%时,由于乳液体系粒径增加,涂层疏松多孔致密性下降,从而导致防腐性能略有降低。

2.4.2 涂覆 PAMA 涂层的铁板在盐溶液中的 Bode 曲线分析 图 5 为涂覆不同 HEMAP 含量 PAMA 涂层的铁板在 3.5%NaCl 溶液的 Bode 曲线图。真实阻抗值 Z 是反映涂层耐腐蚀性能的一个至关重要的指标。阻抗值较低,表明涂层存在较高电容或较低电阻,而水分子的进入涂层内部才有可能导致涂层电容增大,因此,可以通过 Bode 曲线图中,低频处的阻抗值来表征涂层的耐腐蚀性能,通常阻抗值越高,表明涂层耐腐蚀效果越好。由图 5 可以看出,添加了 HEMAP 单体的 PAMA 涂层铁板的阻抗值高于未

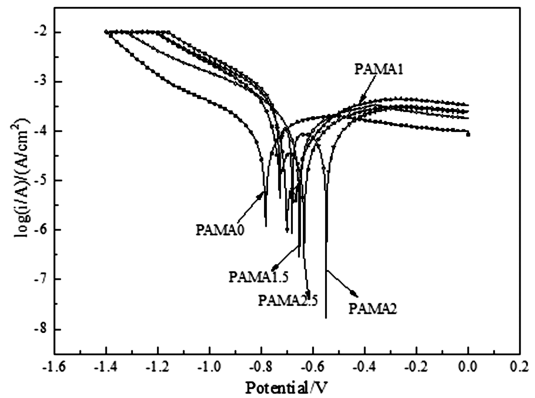


图 4 涂覆不同 HEMAP 含量 PAMA 涂层的铁板在 3.5%NaCl 溶液的 Tafel 极化曲线图

Figure 4 Tafel plots of steel substrates with different HEMAP content in 3.5%(wt) NaCl aqueous solution

表 2 涂覆不同 HEMAP 含量 PAMA 涂层的电化学测试结果

Table 2 Electrochemical corrosion measurements of steel substrates with different HEMAP content

HEMAP 用量/%	0	1	1.5	2	2.5
腐蚀电位/V	-0.784	-0.702	-0.650	-0.547	-0.635
腐蚀电流/(A·cm ²)	1.239×10 ⁻⁶	3.540×10 ⁻⁷	2.860×10 ⁻⁷	1.840×10 ⁻⁸	2.940×10 ⁻⁷
腐蚀电位上升率/%	0	10.459	17.092	30.230	19.005
腐蚀电流下降率/%	0	71.424	76.913	98.515	76.267

添加的。在低频处,未添加 HEMAP 涂层试样的阻抗值为 $3.810 \times 10^3 \Omega \cdot \text{cm}^2$,PAMA1、PAMA1.5、PAMA2 和 PAMA2.5 的涂层试样的阻抗值为 $3.292 \times 10^5 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 、 $6.085 \times 10^5 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 、 $1.923 \times 10^7 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 和 $2.305 \times 10^6 \Omega \cdot \text{cm}^2$,其中,当 HEPMA 含量为 2%时,阻抗值最高。随着 HEMAP 含量的增加,涂层试样的阻抗值呈现先增加而后略有下降的趋势。这主要是因为,随着含磷单体的增加,越来越多的含磷乳液可以在试样表面形成保护性涂层,隔绝金属表面与空气的接触,更高效的减缓金属表面的氧化速度^[19],但随着 HEMAP 单体的进一步增加,PAMA 乳液体系稳定性变差,导致涂层试样耐腐蚀性略有下降,涂层的阻抗值略有降低。

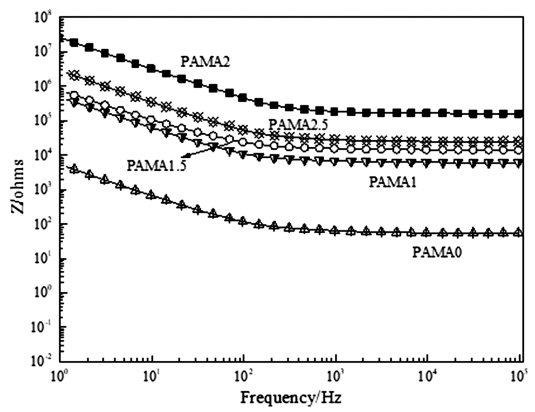


图 5 涂覆 PAMA 涂层的铁板在 3.5%NaCl 溶液中的 Bode 曲线图

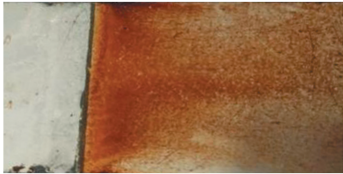
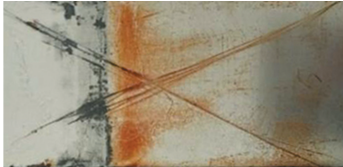
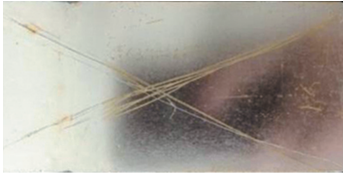
Figure 5 Bode curves of steel substrates with different HEMAP content in 3.5%(wt) NaCl aqueous solution

2.5 PAMA 涂料性能测试

根据 GB/T 9286-1998、GB/T 1771-2007 对 PAMA 涂覆后的铁板涂层的附着力及耐盐雾性能进行

测试。表 3 为 PAMA 涂料的附着力性能及 180h 耐盐雾测试实验结果。

表 3 PAMA 涂料性能测试结果
Table 3 Properties of composite PAMA emulsion coatings

涂料试验	附着力/级	180 h 耐盐雾测试
PAMA0	2	
PAMA1	1	
PAMA1.5	1	
PAMA2	0	
PAMA2.5	1	

由表 3 可以看出,随着体系中 HEMAP 含量的增加,涂层与基材间附着力有所增加,同时基材表面锈蚀逐渐减少。在 PAMA0 乳液涂料所形成的涂层中,基材锈蚀现象较严重。这主要是因为当铁板受到盐水侵蚀时,水与 PAMA 体系中的羧基有更加强烈的缔合作用,使得涂层与基材作用力降低,附着力较低,导致基材容易受到盐水的侵蚀,表现为基材表面锈蚀较多。随着体系中 HEMAP 的加入,磷酸酯基团可与金属基材产生较强的磷化作用^[20, 21],进而形成一层致密的磷化膜,起到钝化作用,增强了 PAMA 涂料体系与基材的附着力,将涂层牢牢地与金属基材相连^[22],使得盐水不易侵蚀基材,因此,基材表面锈蚀较少,当 HEMAP 含量达到 2%时,经过 180 h 盐雾试验,基材表面几乎无锈蚀现象。

3 结 论

本实验以乙二醇甲基丙烯酸酯磷酸酯、N-(异丁氧基)甲基丙烯酰胺、丙烯酸、甲基丙烯酸甲酯等为共聚单体,在可聚合型表面活性剂作用下通过乳液聚合法成功合成了磷酸酯改性丙烯酸酯乳液体系。通过红外光谱测试表明,PAMA 体系中存在磷酸酯特征基团,随着磷酸酯基团的增加,乳液粒径呈现先减小而后略有增加的趋势,粒径分布均匀,胶膜的热稳定性较好。电化学测试和耐盐雾实验结果表明,磷酸

酯的加入能够改善金属基材的耐腐蚀性能。

参考文献：

[1] 张虎,余林,余倩,许振阳,禹汉文,许奕祥. 腐蚀与防护, 2011, 32(1): 24~28.

[2] 杨敬霞,史芳沅,苏凯,董天宁. 现代涂料与涂装, 2018, 21(4): 7~9, 18.

[3] 丁道宁,张东阳,穆颖,季军宏,周铭. 胶体与聚合物, 2010, 28(4): 158~160.

[4] 余宗萍,许江松,杨军. 涂料工业, 2005, 35(9): 41~43.

[5] 孙立宇. 水基聚苯胺复合材料的构筑、理化性能及防腐应用. 西安:陕西科技大学硕士学位论文, 2018.

[6] 陈玉娟. 水性环氧磷酸酯乳液的制备及其性能研究. 兰州:兰州理工大学硕士学位论文, 2018.

[7] 袁才登,彭艳,王景棚,崔明通. 涂料工业, 2016, 46(10): 37~41, 49.

[8] Dumitrascu A, Howell B A. Polym Degrad Stab, 2011, 96(3): 342~349.

[9] Wang T Y, Huang J, Zhu P P, Xiao J B. Colloid Polym Sci, 2013, 291: 2463~2468.

[10] Qian X D, Song L, Hu Y, Richard K K Y. J Polym Res, 2012, 19: 9890.

[11] Ilia G, Macarie L, Plesu N, Iliescu S, Popa A. J Iran Chem Soc, 2018, 15:17~21.

[12] 张东阳. 含磷酸酯的羟基丙烯酸酯乳液的合成与可水分散多异氰酸酯固化剂的制备. 南京:南京理工大学硕士学位论文, 2010.

[13] 罗建新,张春燕,郭伟伟,黄亚奥,熊布木吉,蔡松韬. 化工新型材料, 2018, 46(1): 165~168.

[14] 王潇霜. 含磷丙烯酸酯乳液的制备及其在阻燃空气滤纸上的应用. 广州:华南理工大学硕士学位论文, 2017.

[15] 成航航,沈一丁,马国艳,杨凯,侯旭明. 精细化工, 2020, 37(1): 180~188.

[16] Lokhande G, Chambhare S, Jagtap R. J Coat Technol Res, 2017, 14 (1): 255~266.

[17] 刘琼宇. 含磷丙烯酸酯共聚乳液的制备及其阻燃改性研究. 广州:华南理工大学硕士学位论文, 2013.

[18] 张光华,徐凤. 电镀与涂饰, 2017, 36(2): 69~74.

[19] 阮红梅,张良均,陈刚. 现代涂料与涂装, 2018, 21(10): 10~13.

[20] 张东阳. 中国涂料, 2014, 29(10): 38~43.

[21] Gonzalez I, Mestach D, Leiza J R, Asua J M. Prog Org Coat, 2008, 61(1): 38~44.

[22] 许奕祥,余倩,许振阳,张红,李国军,禹汉文,王从国,余林. 涂料工业, 2010, 40(5): 4~7.

Preparation and Corrosion Resistance of Phosphate Modified Acrylate Composite Emulsion

WANG Xiao-rong^{1*}, MA Guo-yan², WANG Cheng-jun³

- (1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Xianyang Normal University, Xianyang 712000, China ;
2. College of Chemistry and Chemical Engineering, Xi'an Shiyou University, Xi'an 710065, China ;
3. Research Institute of Shaanxi Yanchang Petroleum (Group) Co., Ltd., Xi'an 710075, China)

Abstract:Phosphate ester modified acrylate (PAMA) emulsion was synthesized by using glycol methacrylate phosphate (HEMAp) as functional monomer, *N*-acrylamide as crosslinking monomer, methyl methacrylate (MMA), acrylic acid (AA) as main polymerization monomers under the action of polymerizable surfactant by using the emulsion polymerization method. Effect of the different content of HEMAp on the particle size, thermal resistance, and corrosion resistance of the PAMA emulsions and coatings were demonstrated by the particle size analyzer, thermogravimetric analyzer, electrochemical tests and salt spray tests. The results showed that, with the content of HEMAp increased from 0.5% to 2%, the particle size decreased from 883.7 nm to 427.9 nm, and the weight loss rate decreased. Tafel polarization curves and electrochemical impedance spectroscopy showed that with the addition of HEMAp, the corrosion potential increased, the corrosion current decreased, and the impedance value increased, which illustrated that the corrosion resistance of metal substrate improved by coating the PAMA emulsions.

Key words: Acrylate modification; Phosphate functional monomer; Corrosion resistance