

无皂苯胺/硅丙共聚乳液的制备及其防腐蚀性能

李玉峰¹, 祁实², 李继玉², 薛玉彬¹, 祝晶晶²

(1. 齐齐哈尔大学 材料科学与工程学院, 黑龙江 齐齐哈尔 161006; 2. 齐齐哈尔大学 化学与化学工程学院, 黑龙江 齐齐哈尔 161006)

摘要: 采用无皂乳液聚合法, 通过在乙烯基三甲氧基硅烷(VTMS)改性的丙烯酸酯乳胶粒子表面接枝苯胺(Ani), 制备了无皂苯胺/含硅丙烯酸酯(苯胺/硅丙)共聚乳液。通过 FTIR 和 TEM 对其进行了表征, 采用极化曲线和电化学阻抗谱(EIS)对其乳胶膜的防腐蚀性能进行了研究。讨论了不同反应温度、氧化剂 H₂O₂ 与 Ani 物质的量比对共聚乳胶膜防腐蚀性能的影响。结果表明: 当反应温度为 20 °C 反应 6 h、再升温至 80 °C 反应 2 h, $n(\text{H}_2\text{O}_2):n(\text{Ani})=2.5:1$ 时, 苯胺/硅丙乳胶膜电化学阻抗值达到 $9.03 \times 10^7 \Omega \cdot \text{cm}^2$, 腐蚀电流密度仅为 $5.04 \times 10^{-8} \text{ A/cm}^2$ 。

关键词: 苯胺; 丙烯酸酯; 有机硅; 无皂乳液聚合; 防腐蚀; 功能材料

中图分类号: TB34 **文献标识码:** A **文章编号:** 1003-5214(2018)07-1110-06

Preparation of Emulsifier-free Aniline/Silicone-Acrylate Copolymer Emulsion and Its Anticorrosion Properties

LI Yu-feng¹, QI Shi², LI Ji-yu², XUE Yu-bin², ZHU Jing-jing²

(1. College of Materials Science and Engineering, Qiqihar University, Qiqihar 161006, Heilongjiang, China; 2. College of Chemistry and Chemical Engineering, Qiqihar University, Qiqihar 161006, Heilongjiang, China)

Abstract: Aniline (Ani) was grafted via emulsifier-free emulsion polymerization on vinyltrimethylsilane (VTMS) modified acrylate latex particles to synthesize aniline/silicone-acrylate (Ani/SiAc) copolymer emulsion. The resultant emulsion was characterization by means of FTIR and TEM. The anticorrosive property of the latex film was studied by polarization curves and electrochemical impedance spectroscopy (EIS). The effects of reaction temperature and molar ratio of oxidizing agent (H₂O₂) to Ani on the anticorrosive property were discussed. The results showed that the electrochemical impedance value of Ani/SiAc copolymer latex film was $9.03 \times 10^7 \Omega \cdot \text{cm}^2$ and the corrosion current density was only $5.04 \times 10^{-8} \text{ A/cm}^2$ when the reaction was first carried out at 20 °C for 6 h, then 80 °C for 2 h with a H₂O₂/Ani molar ratio of 2.5 : 1.

Key words: aniline; acrylate; organic silicone; emulsifier-free; anticorrosion; functional materials

Foundation items: Postdoctoral Science-Research Developmental Foundation of Heilongjiang Province of China (LBH-Q13171); Key Project of Chinese Ministry of Education (211051)

聚苯胺(PANI)作为导电有机聚合物具有特殊的电化学活性和氧化还原能力。研究发现, PANI 具有特殊的屏蔽、电场和阳极保护作用, 在金属防腐领域具有广阔的应用前景^[1]。PANI 及其复合材料的制备与应用在防腐涂料领域取得了一定进展^[2], 但 PANI 链间的氢键相互作用以及共轭效应, 导致溶解性差、熔点高, 成膜性能差, 限制了其广泛应

用^[3]。研究发现, 通过乳液聚合法将苯胺(Ani)和丙烯酸(酯)共聚, 可以实现分子水平上的复合, 综合发挥二者的优点^[4], 且制得的共聚乳液可以直接在金属基材上刷涂成膜, 工艺简单, 操作方便。目前, 苯胺/丙烯酸(酯)共聚乳液通常都是先制备丙烯酸(酯)乳液, 再加入乳化剂和 Ani, 以过硫酸铵(APS)为引发剂引发聚合。钟发春^[5]等以十二

烷基苯磺酸 (DBSA) 为乳化剂和掺杂剂制得苯胺/丙烯酸酯共聚乳液, 该共聚乳液可用作防腐蚀涂料。Yang^[6]等制备了 PANI/P (SA-PO) 乳胶, 具有良好的防腐蚀性能。除此之外, 还可以通过先制备 PANI, 再将其分散在丙烯酸酯单体中, 加入乳化剂和引发剂引发聚合, 制得共聚乳液^[7]。虽然该方法制得的共聚乳液具有较好的防腐蚀性能, 但是 PANI 在丙烯酸酯乳液中的分散程度不佳, 共聚乳液的稳定性难以保证。

在前期工作中, 本课题组以十二烷基苯磺酸钠 (SDBS) 为乳化剂制得了具有良好防腐蚀性能的苯胺/丙烯酸酯共聚乳液^[8]。虽然丙烯酸酯有着良好的成膜性能, 但在耐水性方面还有不足, 可以通过加入有机硅单体对丙烯酸 (酯) 进行改性^[9]。其中, 乙烯基三甲氧基硅烷 (VTMS) 分子中的甲氧基空间位阻较小, 可以相对容易地通过乙烯基与丙烯酸 (酯) 类单体共聚, 从而将有机硅链段引入共聚物分子链中, 获得凝胶率低、稳定性更好的有机硅改性丙烯酸酯乳液^[10]。本课题组前期用 VTMS 改性丙烯酸酯乳液, 进而制备了苯胺/硅丙共聚乳液^[11]。有机硅的引入改善了涂层的疏水性, 但由于乳化剂的存在, 涂层的防腐蚀性能还不够理想。和传统乳液聚合相比, 无皂乳液聚合法不使用或使用微量的乳化剂, 可以避免乳化剂对乳胶膜的耐水性及成膜性造成的不良影响^[12]。例如: Varakirkkulchai^[13]等通过无皂乳液聚合法制备了部分磷酸化的苯胺/丙烯酸酯共聚乳液, 将其作为 316 不锈钢的防腐蚀涂层, 腐蚀电流密度只有 $1.008 \times 10^{-5} \text{ A/cm}^2$ 。本文在硅丙乳液基础上, 通过无皂乳液聚合法, 再以分解产物无害的过氧化氢 (H_2O_2) 为氧化剂制备环境友好的稳定的水性无皂苯胺/硅丙共聚乳液, 以期防腐蚀功能乳液的制备提供新思路。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

甲基丙烯酸甲酯 (MMA, 质量分数 99%)、丙烯酸丁酯 (BA, 质量分数 99%)、甲基丙烯酸 (MAA, 质量分数 99%)、苯胺 (Ani, 质量分数 99.5%, 蒸馏后使用), 天津科密欧化学试剂有限公司; 乙烯基三甲氧基硅烷 (VTMS), 质量分数 98%, 哈尔滨化研化工有限公司; 1-烯丙氧基-3-(4-壬基苯酚)-2-丙醇聚氧乙烯 (10) 醚硫酸铵 (DNS-86, 质量分数 98%), 广州双键贸易有限公司; 碳酸氢钠 (NaHCO_3 , 质量分数 99.5%)、过硫酸钾 (KPS, 质量分数 99.5%)、过氧化氢 (H_2O_2 , 质量分数 30%), 天津市凯通化学试剂有限公司; 去离子水 (实验室自制)。

Spectrum one 型红外光谱仪, 美国 Perkin Elmer 公司; H-7650 型透射电子显微镜, 日本日立公司; LS-800 型激光粒度仪, 珠海欧美克仪器有限公司; JY-82B 型视频接触角测定仪, 承德试验机有限责任公司; HGQ 型漆膜划格器、CJQ-II 型漆膜冲击器、YZQ-II 圆柱型弯曲试验仪, 上海普申化工机械有限公司; Interface 1000 型电化学工作站, 美国 Gamry 公司。

1.2 硅丙乳液 (SiAc) 的制备

将 0.18 g DNS-86、0.01 g NaHCO_3 、10 g 去离子水加入到装有电动搅拌桨、温度计、冷凝管的 250 mL 四口烧瓶中, 超声溶解。然后加入 1.08 g MMA、2.7 g BA、0.04 g MAA, 超声溶解分散 10 min。以每滴 2 s 的速度滴加引发剂溶液 (0.03 g KPS, 5 g H_2O), 出现蓝色相后持续搅拌反应 1 h。反应温度为 80 °C。

向 100 mL 试剂瓶中加入混合单体 (5 g MMA, 8 g BA, 0.15 g MAA, 0.9 g VTMS) 和乳化剂水溶液 (0.18 g DNS-86, 6 g H_2O), 超声溶解, 磁力搅拌 30 min 后得到预乳液。向上述四口烧瓶的乳液中同时滴加预乳液和引发剂水溶液 (0.03 g KPS, 6 g H_2O), 调整滴加速率, 尽可能使预乳液和引发剂同时滴完。滴加完毕后保温 1 h, 保证单体全部反应完毕。反应结束后待温度冷却到 40 °C 以下, 过滤出料, 得到硅丙乳液待用。

1.3 苯胺/硅丙 (Ani/SiAc) 共聚乳液的制备

在装有电动搅拌桨和温度计的 100 mL 三口烧瓶中加入制备好的 8 g 硅丙乳液, 控制一定的反应温度, 以每滴 2 s 的速度滴入 0.1 mL Ani, 继续搅拌 30 min 使得苯胺在体系中均匀分散, 然后以每滴 2 s 的速度滴加 0.3 g H_2O_2 。滴加完毕后, 继续搅拌反应 8 h 使 Ani 完全聚合, 得到共聚乳液待用。

1.4 表征与测试

1.4.1 红外光谱 (FTIR) 分析

将硅丙乳液和苯胺/硅丙共聚乳液制成乳胶膜, 刮下后制成粉末。将乳胶膜粉末、PANI 粉末用 KBr 压片法测试其红外谱图, 波长范围为 $4000 \sim 500 \text{ cm}^{-1}$ 。

1.4.2 透射电子显微镜 (TEM) 分析

称取 0.01 g 苯胺/硅丙共聚乳液, 加入去离子水稀释至 5 g, 取适量稀释后的乳液置于铜网上, 用磷钨酸染色, 用红外灯照射干燥后在透射电子显微镜上观察粒子的形态。

1.4.3 粒径分析

采用激光粒度分析仪, 以去离子水为分散介质测定乳胶粒子的尺寸及其分布。

1.4.4 疏水性能测试

将乳液涂于不锈钢 (用砂纸打磨并用乙醇清洗干净) 表面, 自然干燥成膜; 以水为测定液体, 用静滴

法在接触角测定仪上测定乳胶膜表面对水的接触角，每个试样测 3 个点，取平均值。将涂膜后的钢片在室温下去离子水中浸泡 72 h，按式(1)计算吸水率(%)：

$$\text{吸水率}/\% = \frac{M - m}{m} \times 100 \quad (1)$$

式中： m 为吸水前乳胶膜质量， g ； M 为吸水后乳胶膜质量， g 。

1.4.5 乳胶膜基本性能测试

按 GB/T 9286—1998^[14]测试乳胶膜的附着力；按 GB/T 6742—2007^[15]用弯曲实验测试乳胶膜的柔韧性；按 GB/T 1732—1993^[16]测试乳胶膜的抗冲击性能。

1.4.6 电化学测试

将苯胺/硅丙共聚乳液均匀涂覆在 Q235 钢片上，钢片裸露面积为 1 cm^2 。将其作为工作电极，以 Ag/AgCl 电极作为参比电极，铂柱电极作为辅助电极，测试介质为质量分数 3.5% 的 NaCl 水溶液，用电化学工作站测试涂层的阻抗谱和极化曲线。

2 结果与讨论

2.1 红外光谱 (FTIR) 分析

PANI、硅丙乳液和苯胺/硅丙共聚乳液的红外光谱见图 1。

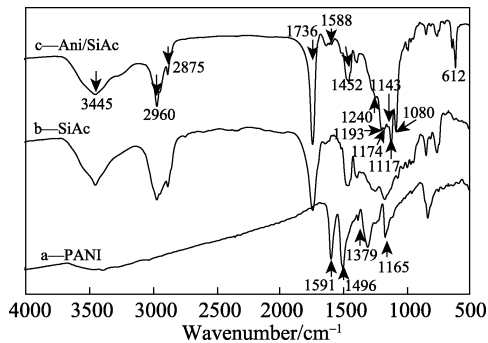


图 1 样品的红外光谱
Fig. 1 FTIR spectra of samples

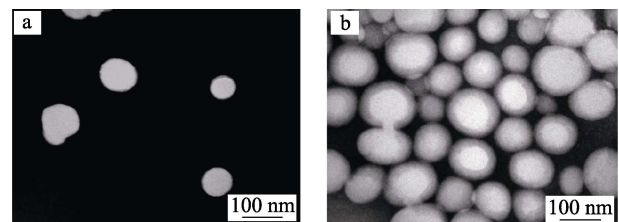
如图 1 所示，在曲线 c 中，3445、2960、2875、1736、1193、1174、1080 cm^{-1} 处出现的吸收峰分别对应—OH、—CH₃、—CH₂、C=O、羧基中 C—O、酯基中 C—O 以及 Si—O—C 的伸缩振动峰，与曲线 b 各吸收峰基本一致。曲线 c 中出现了曲线 a 中 PANI

的特征峰，1588 和 1452 cm^{-1} 处的吸收峰归属于醌环和苯环上 C=C 的伸缩振动峰，1240 cm^{-1} 处为苯环上 C—N 的伸缩振动峰，1117 cm^{-1} 处为与醌环相连的 C=N 的伸缩振动峰，612 cm^{-1} 处为 1, 4-取代苯环的 C—H 键的面外弯曲振动峰。并且，羟基峰强度减弱，说明 Ani 通过与羧基上羟基结合接枝在丙烯酸酯聚合物链上。

曲线 c 与曲线 a 相比，C=C 的伸缩振动峰(1591, 1496 cm^{-1}) 和 C=N 的伸缩振动峰(1165 cm^{-1}) 发生了红移，1379 cm^{-1} 处没有出现醌环关联的 C—N 的伸缩振动峰，说明与醌环相连的 C—N 发生了极化子转变，即硅丙以掺杂剂的形式与 PANI 骨架结合^[17-18]。另外，1143 cm^{-1} 处出现醌环上 C—H 的弯曲振动峰，此处的吸收峰为“电子状态带峰”，证明 PANI 处于掺杂态^[19-20]。

2.2 透射电子显微镜 (TEM) 分析

硅丙乳液和苯胺/硅丙共聚乳液的透射电镜图见图 2。



a—硅丙乳液；b—苯胺/硅丙共聚乳液

图 2 样品的透射电镜图
Fig. 2 TEM images of samples

从图中可以看出，硅丙乳液粒子呈规则球形，粒径为 80~100 nm。苯胺/硅丙共聚乳液粒子呈明显的核壳结构，内部为白色，是硅丙乳液粒子，外部呈灰色，是在硅丙乳液粒子表面聚合的 PANI。而且共聚乳液的粒径约为 110~130 nm，相比硅丙乳液有所增加，说明 PANI 成功接枝在硅丙乳液粒子表面。

2.3 聚合温度的选择

反应温度是苯胺聚合重要的影响因素^[21]。表 1 为不同温度条件下，无皂乳液聚合法制备的苯胺/硅丙共聚乳液的基本性能及其乳胶膜基本性能的测试结果 [$n(\text{H}_2\text{O}_2) : n(\text{Ani}) = 2 : 1$]。

表 1 不同反应温度的苯胺/硅丙共聚乳液及其乳胶膜的基本性能

Table 1 Properties of Ani/SiAc copolymer emulsion and its latex film synthesized at different temperature

温度/°C	固含量/%	粒径/nm	稳定性/月	接触角/(°)	吸水率/%	附着力/级	抗冲击测试	弯曲测试
10	30.20	120	12	90.9	13.98	0	通过	通过
20	30.32	120	12	91.3	12.70	0	通过	通过
50	30.46	140	8	89.0	14.91	1	通过	通过
80	30.62	140	8	87.1	15.68	1	通过	通过
20(6 h)后 80(2 h)	30.85	130	12	91.6	12.18	0	通过	通过

由表 1 可以看出, 当反应温度较高时, 共聚乳液的粒径变大, 稳定性变差; 乳胶膜的接触角变小, 吸水率升高, 疏水性下降, 附着力也略有降低。比较来看, 不同温度得到的共聚乳液乳胶膜的抗冲击性和柔韧性都能达到使用要求。当采用先 20 °C 反应 6 h 然后升温 80 °C 反应 2 h 时, 制备的共聚乳液的基本性能及其乳胶膜的性能相对较好, 说明此时 Ani 在硅丙乳胶粒子表面的接枝和聚合都较为充分。

采用电化学方法对制备的系列共聚乳液乳胶膜的防腐性能进行测试, 不同反应温度的苯胺/硅丙共聚乳液的电化学阻抗谱见图 3, 内插图为相应温度时曲线的放大。

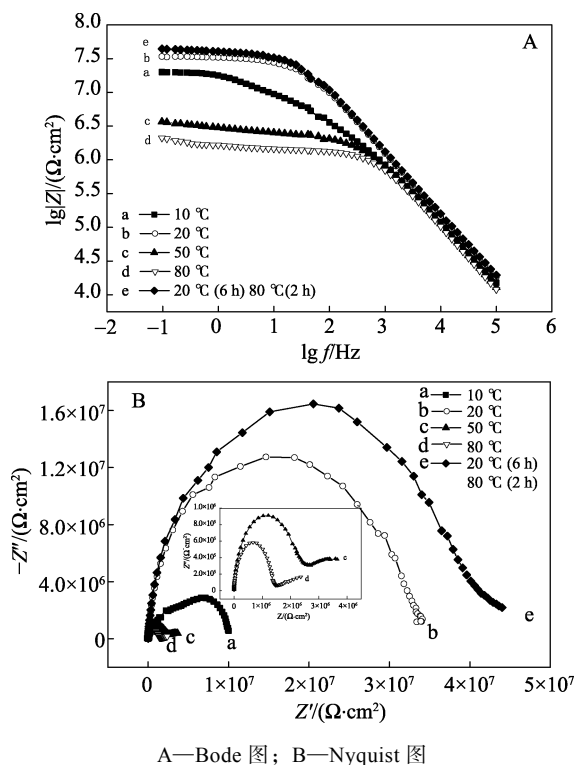


图 3 不同反应温度的苯胺/硅丙共聚乳液的电化学阻抗谱
Fig. 3 EIS plots of Ani/SiAc copolymer emulsion synthesized at different temperature

从图 3 中可以看出, 当反应温度从 10 °C 升高到 80 °C 时, 共聚乳液乳胶膜的阻抗值呈现先增加后减小的趋势。分析认为, 苯胺/硅丙共聚乳液粒子的形成遵循无皂乳液机理中非均相“核-壳”增长模式, 其本质是体系中 Ani 单体先在硅丙乳胶粒子表面接枝, 再进行链增长, 最后得到核壳结构的共聚乳液粒子。当温度为 10 °C 时, H_2O_2 分解速率较慢, 反应体系中以 Ani 在硅丙乳胶粒子表面的接枝为主, 链增长反应缓慢。当温度升高到 20 °C, H_2O_2 分解速率加快, 接枝在硅丙乳胶粒子表面的 Ani 聚合反应程度增加, PANI 含量增多, 共聚乳液乳胶膜防腐能力变强。当温度继续升高时, H_2O_2 逐渐达到最佳分解温度, Ani 聚合反应程度进一步增加, 但是

由于反应速度快, 使得 Ani 在硅丙乳胶粒子表面未充分接枝的情况下直接自聚, 造成乳胶粒子的团聚, 平均粒径增加, 破坏了共聚乳液的分散性, 对乳液稳定性及乳胶膜的疏水性和附着力产生不良影响, 乳胶膜的防腐性能随之变差。因此, 本文采用分段控温的方法, 先 20 °C 反应 6 h 以保证 Ani 单体的充分接枝, 避免 Ani 的自聚和 PANI 的团聚; 再升温 80 °C 反应 2 h, 使 H_2O_2 的氧化能力完全发挥, Ani 聚合反应完全。电化学阻抗谱测试结果表明, 反应温度为先 20 °C 后 80 °C 时, 共聚乳液乳胶膜的阻抗值达到 $4.70 \times 10^7 \Omega \cdot cm^2$, 具有最佳的防腐性能。

不同温度下反应得到的苯胺/硅丙共聚乳液的极化曲线见图 4。

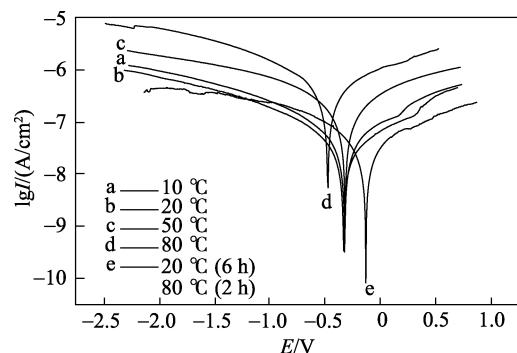


图 4 不同反应温度的苯胺/硅丙共聚乳液的极化曲线
Fig. 4 Polarization curves of Ani/SiAc copolymer emulsion synthesized at different temperature

由图 4 可以看出, 反应温度为 20 °C 的共聚乳液比 10 °C 的共聚乳液腐蚀电流密度低, 腐蚀电位高。这是因为随着温度的升高, H_2O_2 分解效率逐渐增加, 体系中 PANI 的含量增加, 其氧化还原作用和钝化作用提高了金属表面的电位, 降低了腐蚀电流密度。但是当温度继续升高, 腐蚀电流密度升高, 腐蚀电位降低。而当反应温度为 20 °C 反应 6 h, 80 °C 反应 2 h 时, 共聚乳液的腐蚀电位最高, 腐蚀电流密度最低, 防腐性能最佳。这与电化学阻抗谱的测试结果一致。

2.4 H_2O_2 用量对共聚乳液性能的影响

由于 Ani 的聚合机理为阳离子自由基聚合, 因此需要过量的氧化剂, 所需氧化剂的物质的量一般为 Ani 的 0.8~2 倍^[22]。Ani 聚合常用的氧化剂为 APS, APS 反应后向体系带入的铵根离子会给排放液中带入大量的氨氮和盐分(硫酸铵), 造成废水后处理的困难。同时, 所制备的乳胶膜中含有的硫酸铵, 会对乳胶膜的性能带来不利影响。选择 H_2O_2 为引发剂, 其分解产物为无污染的水, 可以避免上述不利因素。表 2 为不同 H_2O_2 用量下制得的共聚乳液的基本性能及其乳胶膜基本性能的测试结果, 温度条件为先 20 °C (6 h) 后 80 °C (2 h)。

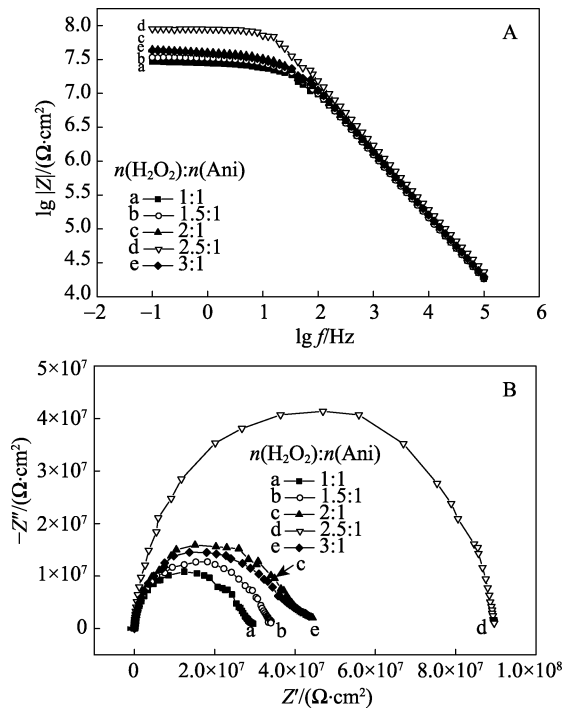
表 2 不同 H₂O₂ 用量的苯胺/硅丙共聚乳液及其乳胶膜的基本性能

Table 2 Properties of Ani/SiAc copolymer emulsion and its latex film with different amount of H₂O₂

$n(\text{H}_2\text{O}_2) : n(\text{Ani})$	固含量/%	粒径/nm	稳定性/月	接触角/(°)	吸水率/%	附着力/级	抗冲击测试	弯曲测试
1 : 1	31.10	110	12	91.9	12.03	0	通过	通过
1.5 : 1	31.06	120	12	92.2	11.94	0	通过	通过
2 : 1	30.85	130	12	91.6	12.18	0	通过	通过
2.5 : 1	30.64	130	12	91.8	12.01	0	通过	通过
3 : 1	30.34	130	12	91.3	12.24	0	通过	通过

由表 2 可以看出,不同 H₂O₂ 用量得到的乳液稳定性均较好,乳胶膜的接触角、吸水率、附着力、抗冲击性和柔韧性等基本性能也都符合使用要求。随着 H₂O₂ 用量的增加引入了部分水分,使共聚乳液固含量略有下降;同时,随着 PANI 生成量的增加,乳胶粒子粒径逐渐变大。

不同 H₂O₂ 用量下制得的共聚乳液的电化学阻抗谱见图 5。



A—Bode 图; B—Nyquist 图

图 5 不同 H₂O₂ 用量下制得的苯胺/硅丙共聚乳液的电化学阻抗谱

Fig. 5 EIS plots of Ani/SiAc copolymer emulsion synthesized with different content of H₂O₂

从图 5 中可以看出,随着 H₂O₂ 增加,容抗弧逐渐增大,阻抗值逐渐增高。这是因为随着 H₂O₂ 用量的增加,体系中羟基自由基的数量也增加,与 Ani 碰撞的几率变大,使 Ani 能被氧化发生聚合,并能持续使分子链增长,共聚乳液乳胶粒子粒径变大, PANI 含量增加,涂层的防腐蚀能力提高。当 $n(\text{H}_2\text{O}_2) : n(\text{Ani}) = 2.5 : 1$ 时,共聚乳液的阻抗值达到 $9.03 \times 10^7 \Omega \cdot \text{cm}^2$,容抗弧最大,防腐蚀性能最佳。但当 $n(\text{H}_2\text{O}_2) :$

$n(\text{Ani}) = 3 : 1$ 时,容抗弧减小,阻抗值降低,防腐蚀性能下降。这是因为此时反应已经达到极限, PANI 的含量不会再增加,过多的 H₂O₂ 还会导致 PANI 被过度氧化,甚至使已经生成的长链分子降解为可溶于水的齐聚物^[22],不利于高分子量的聚苯胺的生成,进而导致涂层的防腐蚀性能降低。

不同 H₂O₂ 含量的苯胺/硅丙共聚乳液的极化曲线见图 6。

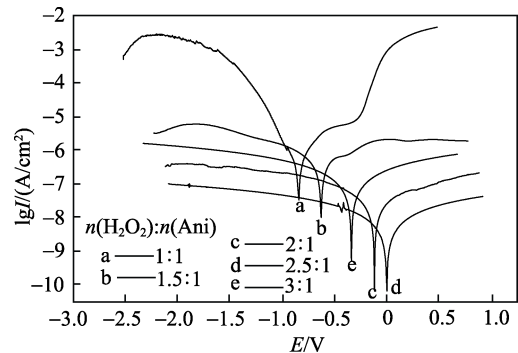


图 6 不同 H₂O₂ 用量的苯胺/硅丙共聚乳液的极化曲线
Fig. 6 Polarization curves of Ani/SiAc copolymer emulsion with different amount of H₂O₂

由图 6 可以看出,随着 H₂O₂ 物质的量增加,共聚乳液的腐蚀电位逐渐升高,腐蚀电流密度逐渐降低,当 $n(\text{H}_2\text{O}_2) : n(\text{Ani}) = 2.5 : 1$ 时,共聚乳液的腐蚀电位最高,腐蚀电流密度最低。当 $n(\text{H}_2\text{O}_2) : n(\text{Ani}) = 3 : 1$ 时,腐蚀电流密度开始升高,腐蚀电位降低。说明 $n(\text{H}_2\text{O}_2) : n(\text{Ani}) = 2.5 : 1$ 时,共聚乳液的防腐蚀性能最佳,这与电化学阻抗谱的测试结果一致。与前期工作相比,本文制备的无皂苯胺/硅丙共聚乳液避免了乳化剂对乳胶膜造成的不良影响;使用 H₂O₂ 为引发剂,提升了环境友好性;电化学阻抗值提高了 3 个数量级,腐蚀电流密度降低了一个数量级^[23],共聚乳胶涂层防腐蚀性能有了明显提高。

3 结论

通过将苯胺 (Ani) 接枝在乙烯基三甲氧基硅烷 (VTMS) 改性后的丙烯酸酯乳液 (硅丙乳液) 粒子表面,得到了化学键合的核壳结构的苯胺/硅丙共聚乳液。FTIR 和 TEM 证明 Ani 通过与羧基上羟基

结合接枝在丙烯酸酯聚合物链上, 且共聚乳液粒子呈明显的核壳结构。该共聚乳液可以直接在 Q235 钢表面刷涂成膜。电化学测试结果表明, 当共聚温度为 20 °C 反应 6 h、80 °C 反应 2 h, $n(\text{H}_2\text{O}_2): n(\text{Ani}) = 2.5:1$ 时, 制得的共聚乳胶涂层对 Q235 钢具有优异的防腐性能, 电化学阻抗值达到 $9.03 \times 10^7 \Omega \cdot \text{cm}^2$, 腐蚀电流密度仅为 $5.04 \times 10^{-8} \text{ A/cm}^2$ 。本文研制的共聚乳胶涂层在金属防腐防护领域具有良好的应用前景。下一步要进一步优化无皂苯胺/硅丙共聚乳液的合成工艺, 并深入研究其构效关系, 在分子水平上充分发挥 PANI 和硅丙乳液的协同作用, 实现对金属更有效的防护。

参考文献:

- [1] Spinks G M, Dominis A J, Wallace G G, *et al.* Electroactive conducting polymers for corrosion control [J]. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 2002, 6(2): 85-100.
- [2] Ćirić-Marjanović G. Recent advances in polyaniline research: Polymerization mechanisms, structural aspects, properties and applications [J]. *Synthetic Metals*, 2013, 177: 1-47.
- [3] Ates M. A review on conducting polymer coatings for corrosion protection [J]. *Journal of Adhesion Science and Technology*, 2016, 30(14): 1510-1536.
- [4] Tian Z F, Yu H J, Li W, *et al.* Recent progress in the preparation of polyaniline nanostructures and their applications in anticorrosive coatings [J]. *Royal Society of Chemistry*, 2014, 4: 28195-28208.
- [5] Zhong Fachun (钟发春), Sun Yi (孙毅), Xu Tao (徐涛), *et al.* Preparation and application of polyaniline/polyacrylates composites [C]. *Proceedings of Journal of Functional Materials (功能材料论文集)*, 2010: 299-303.
- [6] Yang F, Zhu A P. Preparation and characterization of polyaniline-poly(styrene-acrylate) composite latexes [J]. *Polymer Bulletin*, 2015, 72: 2503-2518.
- [7] Ge Chengyue (戈成岳). Study of composite methods for polyaniline's application and its anti-corrosion properties [D]. Beijing: Graduate School of the Chinese Academy of Sciences(中国科学院大学), 2011.
- [8] Li Yufeng (李玉峰), Wang Di (王迪), Tong Liping (童丽萍), *et al.* Preparation of acrylate-aniline copolymerization emulsion and its anticorrosion properties [J]. *Journal of Functional Polymers (功能高分子学报)*, 2013, 26(3): 55-60.
- [9] Yang Fan (杨番), Wang Zhu (王柱), Liu Haifeng (刘海峰), *et al.* Preparation and application of new acrylate latex water repellent modified with organic silicon[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2016, 33(6): 686-692.
- [10] Zhang Xinya (张心亚), Sun Zhijuan (孙志娟), Huang Hong (黄洪), *et al.* Synthesis and properties of organosiloxane modified vinyl acetate/acrylate copolymer emulsion[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2005, 22(8): 634-637.
- [11] Li Yufeng (李玉峰), Tong Liping (童丽萍), Zhu Jingjing (祝晶晶). Study on preparation and anticorrosion properties of aniline/silane-acrylate copolymer emulsion [J]. *New Chemical Materials (化工新型材料)*, 2015, 43(3): 38-40.
- [12] Zhou J H, Chen X, Ma J Z. Synthesis of cationic fluorinated polyacrylate copolymer by RAFT emulsifier-free emulsion polymerization and its application as waterborne textile finishing agent[J]. *Dyes and Pigments*, 2017: 139(4): 102-109.
- [13] Varakirkkulchai P, Parakul S K, Prasassarakich P. Polyaniline/polyacrylate core-shell composites: Preparation, morphology and anticorrosive properties [J]. *Progress in Organic Coatings*, 2015, 85: 84-91.
- [14] National technical committee on paints & pigments of standardization administration of China. GB/T 9286-1998 Paints and varnishes — Cross cut test for films(色漆和清漆漆膜的划格试验) [S]. Beijing: Standards Press of China, 1998 (in Chinese).
- [15] National technical committee on paints & pigments of standardization administration of China. GB/T 6742-2007 Paints and varnishes — Bend test : Cylindrical mandrel(色漆和清漆弯曲试验: 圆柱轴) [S]. Beijing: Standards Press of China, 2007 (in Chinese).
- [16] National technical committee on paints & pigments of standardization administration of China. GB/T 1732-1993 Paints and varnishes — Determination of impact resistance of film (漆膜耐冲击测定方法)[S]. Beijing: Standards Press of China, 1993 (in Chinese).
- [17] Xu X K, Shi Y C, Sun L B. Synthesis and characterization of poly(methylmethacrylate-butyl acrylate-acrylic acid)/polyaniline core-shell nanoparticles in miniemulsion media [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2012, 123(3): 1401-1406.
- [18] Konwer S, Barthakur L J, Dolui S K. Synthesis of graphite incorporated core-shell composite of styrene-methylacrylate/polyaniline by surfactant free mini-emulsion polymerization and evaluation of their electrical property[J]. *Journal of Materials Science. Materials in Electronics*, 2012, 23: 837-845.
- [19] Nan Junyi (南军义), Lin Weiwei (林薇薇), Tian Yonghui (田永辉). Synthesis of polyaniline doped by polymeric acid using core-shell emulsion polymerization [J]. *Journal of Functional Polymers (功能高分子学报)*, 2000, 13(3): 297-300.
- [20] Liu Lan (刘兰), Zhong Fachun (钟发春), Wang Xiaochuan (王晓川), *et al.* Synthesis and characterization of PANI/PMMA composites prepared by in-situ emulsion polymerization [J]. *Chemical Industry and Engineering Progress (化工进展)*, 2008, 27(8): 1230-1233.
- [21] Lin K Y, Hu L W, Chen K L, *et al.* Characterization of polyaniline synthesized from chemical oxidative polymerization at various polymerization temperatures [J]. *European Polymer Journal*, 2017, 88(7): 311-319.
- [22] Pan Zhen (潘珍), Qiu Ye (邱野), Meng Yong (孟勇), *et al.* Study on green synthesis of polyaniline by ferrous sulfate and hydrogen peroxide system [J]. *Fine Chemical Intermediates (精细化工中间体)*, 2014, 44(6): 67-71.
- [23] Li Yufeng (李玉峰), Tong Liping (童丽萍), Zhu Jingjing (祝晶晶). Study on preparation and anticorrosion properties of aniline/silane-acrylate copolymer emulsion [J]. *New Chemical Materials (化工新型材料)*, 2015, 43(3): 38-40.