

文章编号: 1008-9357(2025)04-0363-10

DOI: 10.14133/j.cnki.1008-9357.20250226001

## 基于乙烯基磷酸的核壳乳液功能防腐涂层制备

孙建刚, 何昊晨, 曹红亮

(华东理工大学材料科学与工程学院, 上海 200237)

**摘要:** 以苯乙烯 (St) 和丙烯酸正丁酯 (BA) 为共聚单体、乙烯基磷酸 (VPA) 为功能单体, 通过种子乳液聚合法制备了具有核壳结构、含磷酸基团的功能乳胶颗粒。以 poly(St-co-BA) 为种子、poly(St-co-BA-co-VPA) 为壳层, 制备了固含量 (固体颗粒在产物乳液中的质量分数) 约 30%、颗粒分布较均匀的核壳乳液。所制得的核壳乳液涂层的热分解温度大于 380 °C, 腐蚀电位可达到 1.74 V, 腐蚀电流密度有所下降, 具有优异的防腐性能。这种功能涂层具有着很高的阻抗, 证明了其可以大幅减缓腐蚀速率。

**关键词:** 种子乳液聚合; 乙烯基磷酸; 核壳结构; 铝材防腐涂层; 水性涂料

中图分类号: O63

文献标志码: A

## Preparation of Core-Shell Emulsion Functional Anticorrosive Coating Based on Vinyl Phosphonic Acid

SUN Jiangan, HE Haochen, CAO Hongliang

(School of Materials Science and Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China)

**Abstract:** Aluminum and its alloys have a wide range of applications because of their excellent properties. However, aluminum corrodes during actual use. Therefore, protecting aluminum is usually achieved through coatings. Due to environmental protection requirements, the research of water-based coatings is becoming more and more important. This paper reported the preparation of functional latex particles containing phosphonic acid with core-shell structure using styrene (St) and *n*-butyl acrylate (BA) as copolymers and vinyl phosphonic acid (VPA) as the functional monomer. The core-shell structure was accomplished through seed emulsion polymerization, using poly(St-co-BA) as the seed and poly(St-co-BA-co-VPA) as the shell. The core-shell emulsions exhibited a solid content (mass fraction of solid particles in the emulsion product) of approximately 30%, uniform particle distribution, and a well-defined core-shell structure. The coatings exhibited a thermal decomposition temperature above 380 °C. The corrosion potential of the coating reached 1.74 V, the corrosion current density decreased, and the corrosion resistance was excellent, which proved the excellent corrosion resistance of aluminum. In electrochemical impedance spectroscopy tests, this functional coating had a high impedance, which also proved that this coating could greatly slow down the corrosion rate.

**Key words:** seed emulsion polymerization; vinyl phosphonic acid; core-shell structure; aluminum anticorrosive coating; water-based coating

收稿日期: 2025-02-26

作者简介: 孙建刚(1999—), 男, 山东潍坊人, 硕士, 主要研究方向为自由基乳液聚合、涂料的合成以及金属的防腐。E-mail: 3483119001@qq.com

通信联系人: 曹红亮, E-mail: caohl@ecust.edu.cn

引用格式: 孙建刚, 何昊晨, 曹红亮. 基于乙烯基磷酸的核壳乳液功能防腐涂层制备 [J]. 功能高分子学报, 2025, 38(4): 363-372.

**Citation:** SUN Jiangan, HE Haochen, CAO Hongliang. Preparation of Core-Shell Emulsion Functional Anticorrosive Coating Based on Vinyl Phosphonic Acid [J]. Journal of Functional Polymers, 2025, 38(4): 363-372.

铝及其合金因高比强度、良好延展性、易加工及低成本等优势,在航空航天<sup>[1]</sup>、船舶海运<sup>[2]</sup>以及建筑材料<sup>[3]</sup>等领域有着广泛应用。为提高铝材的力学性能会添加多种金属元素得到铝合金中,然而多种元素的添加使得铝合金容易受到局部腐蚀<sup>[4]</sup>。虽然铝材可以形成钝化层,但钝化层容易出现破损受到腐蚀。工业上采用多种方法(例如阳极氧化、化学转化涂层和有机涂层等)来防止腐蚀。其中,铬酸盐转化涂层具有自修复能力,可以修复涂层中的缺陷<sup>[5]</sup>;提高粗糙度和表面能级,以及涂层与基材的附着力<sup>[6]</sup>;限制阳极和阴极区域之间的电子转移,减轻腐蚀<sup>[7,8]</sup>。然而,铬酸盐转化涂层的工艺较为复杂,受到多种因素包括底物和溶液成分、铬酸盐浓度、pH 等的影响<sup>[9,10]</sup>,且六价铬酸盐有致癌性,对人体健康有害<sup>[11]</sup>。

无铬酸盐保护方案作为一种绿色环保的铝材防腐方法被广泛研究,其工艺主要分为无铬酸盐预处理和有机涂层两大类<sup>[12]</sup>。钼酸盐<sup>[13]</sup>、钒酸盐<sup>[14]</sup>、高锰酸盐<sup>[15]</sup>、磷酸盐<sup>[16,17]</sup>、硅烷<sup>[18]</sup>、稀土基化合物<sup>[19,20]</sup>等可用于无铬酸盐预处理。其中磷酸盐与金属结合形成金属有机框架(MOF),也称为金属磷酸盐<sup>[21,22]</sup>,MOF具有腐蚀保护、提高对有机层的附着力等作用。磷酸分子与铝的结合有单齿、双齿或三齿<sup>[23-25]</sup>等方式。Sheffer等<sup>[26,27]</sup>将有机苯基磷酸(PPA)掺入苯基三甲氧基硅烷(PTMOS)的疏水性溶胶-凝胶膜,增强了溶胶-凝胶膜对铝材的腐蚀保护效率。Ohwaki等<sup>[28]</sup>先将铝材用乙烯基磷酸(VPA)处理,然后将聚三氟乙烯涂层涂敷到氟碳树脂上,经剥离测试可知含有VPA的涂层黏接性能优异。Brand等<sup>[29]</sup>通过将聚乙烯磷酸(PVPA)用于铝合金的底漆涂覆环氧树脂涂层,PVPA可以形成弱固化的环氧树脂/聚合物界面,并增强涂层与铝材的黏附力。

由于环保要求,近年来人们对水性涂料的研究越来越重视。磷酸或磷酸盐可用于水性防腐涂料,提高涂层的性能。乳液聚合的产物是分散在水中的聚合物乳胶,可以配制成阻隔涂料,不需要分散步骤,然而聚合物乳胶中存在的水、表面活性剂和亲水基团会导致水敏感性提高。经典的乳液聚合多用于油溶性单体的合成,而对于一些水溶性单体,反相乳液聚合是一种较好的方法<sup>[30]</sup>。例如,甲基丙烯酸酯/苯乙烯<sup>[31]</sup>、醇酸<sup>[32]</sup>和环氧化合物<sup>[33]</sup>等采用传统乳液聚合方式合成。Wan等<sup>[34]</sup>比较了苯乙烯-丙烯酸胶乳膜和水性三元共聚物涂层(丙烯酸、氯乙烯和1,1-二氯乙烯的共聚物),两者分别通过增强涂层附着力和屏障作用提供抗腐蚀保护。Lesage等<sup>[35]</sup>合成了一种聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)基的macro-RAFT试剂,并将其用于甲基丙烯酸、苯乙烯以及丙烯酸丁酯的共聚,得到较高固含量、无表面活性剂的涂层,但这种方法难以实现工业化。因此,需要探索一种可工业化且具有良好防腐效果的涂层。

磷酸基团可增加涂层和金属表面的黏合力,提高防腐性能。González等<sup>[36]</sup>用甲基丙烯酸甲酯(MMA)、丙烯酸丁酯(BA)共聚了一种具有磷酸盐功能的甲基丙烯酸酯乳液,盐雾试验表明,磷酸盐涂层比纯聚合物涂层具有更好的附着力,腐蚀减缓且产生的气泡变少。Chimenti等<sup>[37]</sup>合成了一种含有磷酸盐的丙烯酸酯类涂层,电化学阻抗(EIS)测试表明,磷酸盐提高了涂层的耐腐蚀性。Barquero等<sup>[38]</sup>合成了可用于配制防腐涂料的水性聚氨酯-聚(甲基)丙烯酸酯杂化分散体,将含磷酸盐的可聚合表面活性剂(Sipomer PAM 200)掺入杂化物中,磷酸基团可以产生磷酸铁钝化层,使涂层具有良好的防腐性。Gaboyard等<sup>[39]</sup>采用乳液聚合将MMA、BA和磷酸盐功能单体共聚;当磷酸盐的添加质量分数为10%时,发生二次成核现象;当磷酸盐的添加质量分数为2%时,在聚合后的水相中出现了磷酸盐功能单体。

本文以苯乙烯(St)和BA为共聚单体、VPA为功能单体,通过半连续种子乳液聚合法制备了具有核壳结构、含磷酸基团的乳液,开发了一种用于铝材防腐的环保水性涂料。通过将磷酸合成在涂层聚合物链上的设计,减少了铝材在涂覆防腐涂层之前的预处理工艺。

## 1 实验部分

### 1.1 实验原料

St: 分析纯,上海麦克林有限公司;过硫酸铵(APS)、VPA、BA: 分析纯,上海泰坦科技股份有限公司;磺基丁二酸二己酯钠盐(MA-80%溶液): 分析纯,上海腾骞生物科技有限公司;十二烷基硫酸钠(SDS)、油酸聚氧乙烯酯(400-MO): 分析纯,上海玻尔化学试剂有限公司;去离子水: 自制。

### 1.2 测试与表征

核磁共振氢谱(<sup>1</sup>H-NMR)、核磁共振磷谱(<sup>31</sup>P-NMR): 采用瑞士布鲁克科学仪器有限公司 Avance III 400

型核磁共振仪,以  $\text{CDCl}_3$  作为氘代试剂,  $^1\text{H-NMR}$ 、 $^{31}\text{P-NMR}$  分别以四甲基硅烷 (TMS)、磷酸作为内标样。

傅里叶变换红外光谱(FT-IR):采用美国热电公司 Nicolet is50 型红外光谱仪,溴化钾压片法制样,波数范围  $4000\sim 700\text{ cm}^{-1}$ ,扫描次数 32 次。

差示扫描量热分析(DSC):采用美国 TA 仪器公司 Modulated DSC 2910 型差示扫描量热分析仪,  $\text{N}_2$  氛围,升温速率  $20\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 。

热重(TG)-色谱-质谱分析:采用德国耐驰仪器制造有限公司 Tg209 F1-GC 7820 A-MS5978 b 型热重-色谱-质谱联用仪,  $\text{N}_2$  氛围、升温速率  $20\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 。

透射电子显微镜(TEM):采用日本 JEOL 公司 JEM-1400 型透射电子显微镜,将组装体水溶液滴加在铜网表面,待干燥 24 h 后,进行形貌表征,测试电压为 100 kV。

X 射线光电子能谱(XPS):德国赛默飞世尔科技公司 K-Alpha XPS System 型 X 射线光电子能谱仪。

电化学分析:采用上海辰华仪器有限公司 CHI 600 F 型电化学工作站,用  $\text{NaCl}$  溶液 ( $w=3.5\%$ ) 对涂层浸泡 30 min。在  $10^5\sim 10^{-2}\text{ Hz}$  的范围内进行 EIS 测量和电极极化测试。使用传统的三电极体系,采用  $2\text{ cm}^2$  样品作为工作电极、铂片作为对电极、饱和甘汞电极 (SCE) 作为参比电极。

黏附性测试:采用划格法,在干燥好的涂层上用刀片划出横向和纵向各 6 组相互平行的线条,要穿透涂层直到铝板,得到 25 个小格,后用胶带将小格覆盖后将胶带撕下,观察涂层的形貌。

### 1.3 实验步骤

以 St、BA 为共聚单体,以 VPA 为功能单体,通过半连续种子乳液聚合法制备了核壳乳液,合成示意图如图 1 所示。该核壳乳液以 poly(St-co-BA) 为种子、poly(St-co-BA-co-VPA) 为壳层。

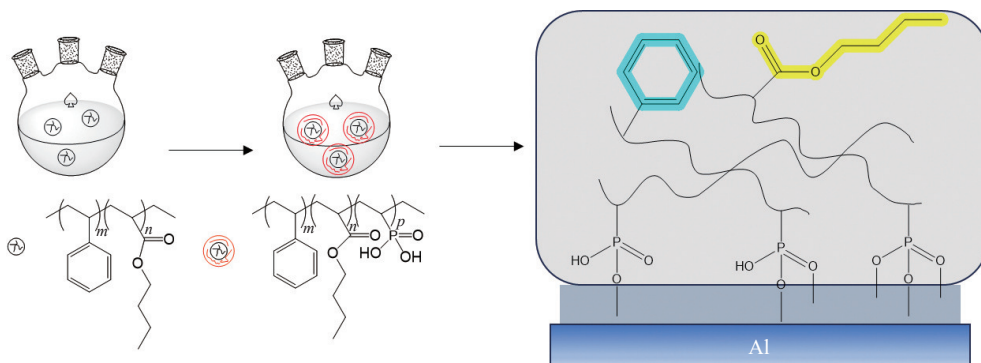


图 1 核壳乳液的合成示意图

Fig. 1 Synthetic diagram of core-shell emulsion

1.3.1 种子乳液的合成 将 St (144 g)、BA (156 g)、MA-80% 溶液 (7.8 g) 和水 (513 g) 加入 1 L 三颈烧瓶中,在氮气氛围、常温下用搅拌器以  $300\text{ r}/\text{min}$  搅拌 30 min,去除氧气;将温度升高至  $80\text{ }^\circ\text{C}$ ,加入 1/4 的 KPS 溶液 (0.8 g KPS 溶解于 2.5 g 去离子水中)以引发反应;剩余的 KPS 溶液分别在 60、120、180 min 时等量加入,然后保温 2 h 以确保高转化率。

1.3.2 核壳乳液的合成 通过改变 VPA 单体与壳层总单体的质量比制得不同 VPA 质量分数 (2.5%、5%、7.5%、10%) 的核壳乳液,分别标记为 Core-2.5%、Core-5%、Core-7.5%、Core-10%。按照表 1 所示配方,在一个烧瓶中加入水、SDS、400-MO、St、BA 和 VPA 在室温下搅拌,形成单体预乳液。在另一个烧瓶中,将种子乳液加入水中,并于  $80\text{ }^\circ\text{C}$  在氮气下搅拌 30 min;加入 APS 溶液,然后用泵在 3 h 内线性加入上述预乳液。当反应 60、120、180 min 时加入 APS 溶液,然后保温 2 h 以确保高转化率。

### 1.4 涂层样品的制备

以铝板标准板 ( $150\text{ mm}\times 75\text{ mm}\times 3\text{ mm}$ ) 作为金属基材,用砂纸抛光以去除表面氧化层,分别用乙醇和水清洗金属表面,然后放入干燥器中。使用玻璃棒将所制得的核壳乳液分别涂在金属表面,并在  $(60\pm 2)\text{ }^\circ\text{C}$  下干燥 48 h。

表 1 核壳乳液配方  
Table 1 Core shell emulsion formula

Component	Formula/g			
	Core-2.5%	Core-5%	Core-7.5%	Core-10%
Seed emulsion	39.70	39.70	39.70	39.70
Deionized water	27.40	27.40	27.40	27.40
SDS	0.54	0.54	0.54	0.54
400-MO	0.54	0.54	0.54	0.54
St	8.52	8.32	8.08	7.86
BA	8.70	8.45	8.25	8.03
VPA	0.44	0.89	1.32	1.76
APS	0.18	0.18	0.18	0.18
Deionized water(Initiator solution)	2.00	2.00	2.00	2.00

## 2 结果与讨论

### 2.1 乳液的固含量

通过破乳、洗涤、干燥、称重,可以得到乳液的固含量(固体颗粒在产物乳液中的质量分数)。实验得到的核壳型乳液的平均固含量为 30%,种子乳液的平均固含量为 30.75%,乳液的稳定时间大于 30 d。通过固含量计算乳液的转化率大于 90%,反应基本完成。

### 2.2 结构分析

种子乳液与 Core-5% 的 FT-IR 光谱如图 2(a) 所示,在  $3300\sim 2500\text{ cm}^{-1}$  和  $1500\sim 1375\text{ cm}^{-1}$  处的特征峰对应聚合物主链的亚甲基 C—H 拉伸和弯曲,  $1696\text{ cm}^{-1}$  处的特征峰对应 C=O 伸缩,  $1300\sim 1050\text{ cm}^{-1}$  处的特征峰对应 C—O 拉伸,证明聚合物含有苯乙烯和丙烯酸丁酯单体单元。在  $1647\text{ cm}^{-1}$  处特征峰对应 P—O—H 弯曲,  $1090\text{ cm}^{-1}$  处的特征峰对应 P=O 拉伸,  $985\sim 905\text{ cm}^{-1}$  处的特征峰对应 P—O 拉伸,表明 VPA 单体成功引入。

种子乳液与 Core-5% 的  $^1\text{H-NMR}$  谱图如图 2(b) 所示。溶剂  $\text{CDCl}_3$  的化学位移在 7.26 处,双键峰在 5.9~6.2,基本无单体残留。苯环上 H 的化学位移在 6.5~7.3,甲基上 H 的化学位移在 1.0。亚甲基 ( $\text{CH}_2$ ) 和次甲基 (CH) 的 H 的化学位移在 1.3~2.0 和 2.2~2.5。由于 VPA 具有较强的吸水性,因此在 1.57 处峰值偏高。

Core-5% 的元素分析(图 2(c))表明,共聚物中含有氧、碳、磷等元素,其中磷元素来源于 VPA,表明成功在共聚物中引入磷酸基团,并且磷元素的含量较低,这是因为 VPA 的质量分数只有 2.5%~10%,添加量较少。

Core-5% 的  $^{31}\text{P-NMR}$  谱图如图 2(d) 所示,聚合物中 P 的化学位移在 14 处,表明成功引入了 VPA。

### 2.3 颗粒尺寸分布以及形貌特征

种子乳液与核壳乳液的粒径及其分布如图 3(a)、表 2 所示。种子乳液的平均粒径为 139 nm,核壳乳液 Core-2.5%、Core-5%、Core-7.5%、Core-10% 的平均粒径分别为 157、186、246、181 nm。种子乳液的平均粒径明显小于核壳乳液的平均粒径,说明在种子乳液聚合中壳层均在种子表面生长。此外,在核壳乳液的粒径分布图中无小颗粒的粒径分布,表明在后续的壳层聚合中无二次成核。从图 3(a) 可以看出,种子乳液的粒径分布较为均匀,核壳乳液的粒径分布曲线比种子乳液的曲线明显右移,且粒径分布较宽。

种子乳液的 TEM 图像(图 3(b))显示出单分散的球形颗粒图,而 Core-5% 的 TEM 图像(图 3(c))有部分团聚且能观察到明显的核壳结构。TEM 图像显示出的粒径与粒度仪测得的粒径结果较为接近,说明成功获得了核壳结构。在 Core-5% 的 TEM 图像中没有无壳层结构的小颗粒,也表明无二次成核。另外,从图 3(b,c) 可以看出,核壳乳液出现了更多的团聚,产生了更大的颗粒。这是因为 VPA 的加入导致壳层表面有较多磷酸基团,壳层的极性增强,颗粒间的吸附与团聚的概率增加,使得核壳乳液的粒径分布比种子乳液的粒径分布加宽。

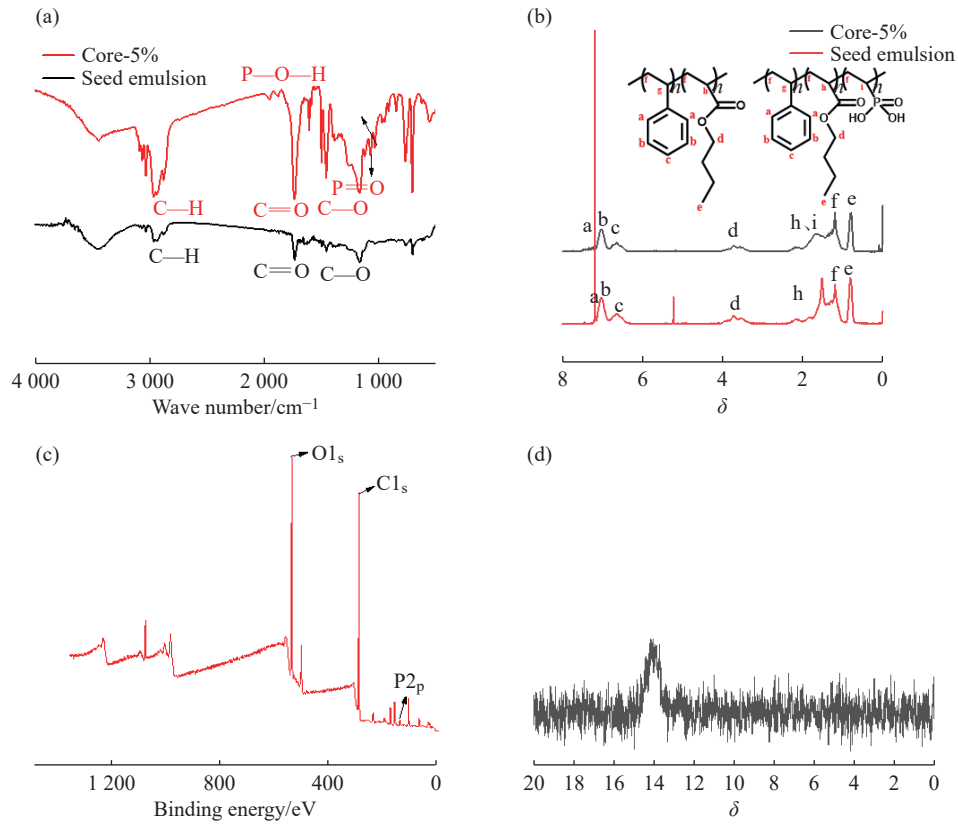


图2 种子乳液与Core-5%的(a) FT-IR光谱与(b) <sup>1</sup>H-NMR谱图; Core-5%的(c) XPS能与(d) <sup>31</sup>P-NMR谱图

Fig. 2 (a) FT-IR spectra and (b) <sup>1</sup>H-NMR spectra of seed emulsion and Core-5%; (c) XPS spectroscopy and (d) <sup>31</sup>P-NMR spectrum of Core-5%

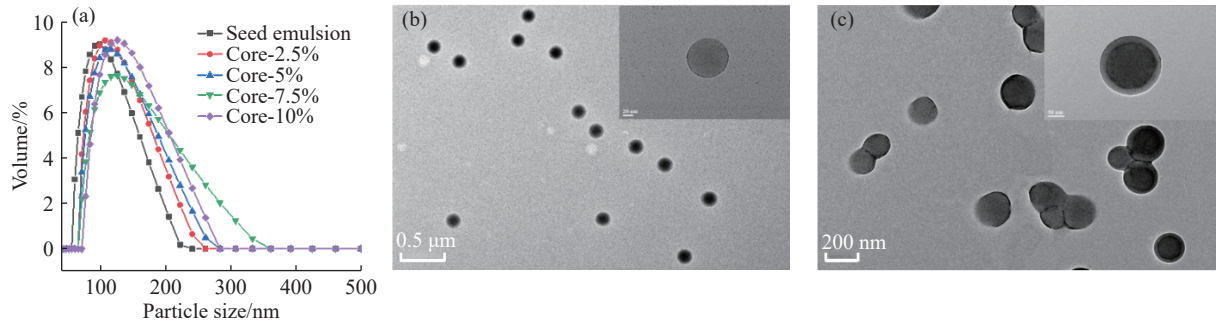


图3 (a) 种子乳液与核壳乳液的粒径分布; (b) 种子乳液与 (c) Core-5%的TEM图像

Fig. 3 (a) Particle size distribution of seed emulsion and core-shell emulsions; TEM images of (b) seed emulsion and (c) Core-5%

表2 种子乳液与核壳乳液的粒径分布

Table 2 Particle size distribution of seed emulsion and core-shell emulsions

Sample	Average particle size /nm	Peak particle size /nm	Distribution index
Seed emulsion	139	110.31	0.81
Core-2.5%	157	124.9	0.90
Core-5%	186	130.42	0.86
Core-7.5%	246	148.41	0.97
Core-10%	181	141.78	0.86

### 2.4 涂层样品的热力学行为

涂层样品的TG曲线及热力学性能分别如图4(a)及表3所示。涂层在N<sub>2</sub>气氛、350℃以下表现出较佳

的热稳定性。涂层样品的热失重分为 3 段: 0~200 °C; 380~430 °C; 430~600 °C。第 1 段分解的质量损失较少(1%~2%), 为残留单体、低聚物、水的损失。第 2 段质量损失为 94%~97%, 为共聚物的氧化分解, 分解温度均在 380 °C 以上, 显示了较高的分解温度, 表明 VPA 的加入不会降低涂层材料的热稳定性。

由公式(1)可以看出, 调整 St(“硬”单体)与 BA(“软”单体)的质量比可以调节产物的玻璃化转变温度( $T_g$ )。当 St 与 BA 的质量比为 4:1 时, 共聚物的理论  $T_g$  为 60 °C, 涂层较脆; 当 St 与 BA 的质量比为 1:1 时, 共聚物的理论  $T_g$  为 20 °C, 涂层的韧性较好。通过 DSC 测试(图 4(b))得到的  $T_g$  与理论值相符, 均在 20 °C 附近。

$$\frac{1}{T_g} = \frac{w_1}{T_{g_1}} + \frac{w_2}{T_{g_2}} + \frac{w_3}{T_{g_3}} \quad (1)$$

式中,  $w_1$ 、 $w_2$ 、 $w_3$  分别为 St、BA、VPA 的质量分数;  $T_g$ 、 $T_{g_1}$ 、 $T_{g_2}$ 、 $T_{g_3}$  分别为共聚物、聚苯乙烯、聚丙烯酸正丁酯、聚乙烯基磷酸的玻璃化转变温度。

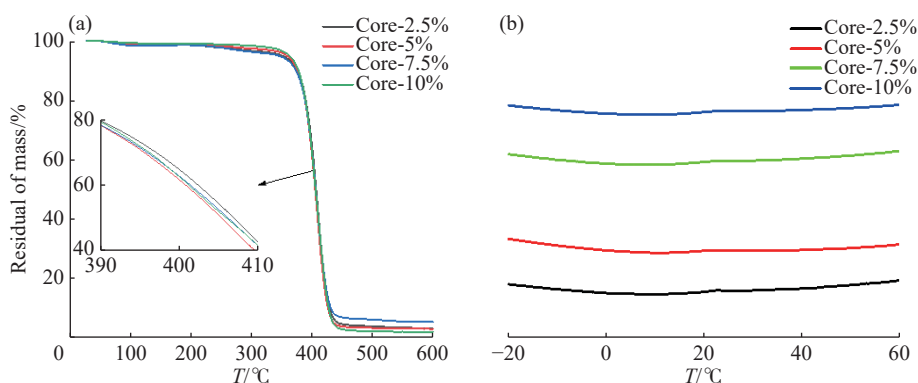


图 4 涂层样品的 (a) 的 TG 曲线与 (b) DSC 曲线

Fig. 4 (a) TG curves and (b) DSC curves of coatings

表 3 涂层样品的热力学性能

Table 3 Thermodynamic properties of coatings

Sample	Initial decomposition temperature/°C	End decomposition temperature/°C	$T_g$ /°C
Core-2.5%	389.5	425.0	19.4
Core-5%	385.4	424.6	18.0
Core-7.5%	386.0	425.5	18.2
Core-10%	383.9	428.0	18.5

## 2.5 涂层的防腐性能

2.5.1 极化行为 纯铝和有涂层铝材在 NaCl 溶液 ( $w=3.5\%$ ) 中浸泡 30 min 后的极化曲线如图 5 所示。纯铝的腐蚀电位最低, 为 -0.89 V, 有涂层铝材的腐蚀电位均大于纯铝。腐蚀电位越小, 腐蚀电流密度 ( $J$ ) 越大, 材料的防腐能力越差。在极化测试中, 可以观察到涂层中有气泡出现, 表明涂层被击穿, 发生了腐蚀。另外随着 VPA 质量分数的增加, 材料的腐蚀电位先增大后减小, 其中 Core-7.5% 涂层的腐蚀电位最大 (1.74 V), Core-2.5%、Core-5%、Core-10% 涂层的腐蚀电位分别为 0.85、1.12、0.70 V, 这是因为随着 VPA 质量分数的增加, 磷酸基团与铝材表面形成键合, 使铝材与涂层结合紧密, 提升了防

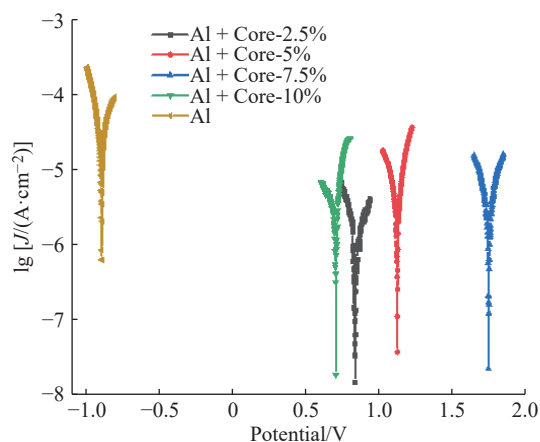


图 5 纯铝与有涂层铝材的极化曲线

Fig. 5 Polarization curves of pure Al and coated Al

腐性能;另一方面随着 VPA 质量分数的增加,磷酸基团在水中电离出的 H<sup>+</sup>浓度也不断增加,使得防腐性能下降。这两种作用结合,导致腐蚀电位随着 VPA 质量分数的增加呈现先增大后减小的趋势。

Tafel 直线外推法常用来表示极化电流密度与电极电位之间的关系,适用于极化超电势较大的情况。通过极化曲线的斜率、截距可以计算电极反应的交换电流密度、腐蚀速率等。通过 Tafel 直线外推法所得铝材的极化曲线拟合结果见表 4。涂覆有 VPA 功能涂层的铝材的腐蚀电流密度绝对值均低于纯铝。随着 VPA 质量分数的增加,腐蚀电位和腐蚀电流密度绝对值先增大后减小,这是因为 VPA 在溶液中电离出氢离子,导致腐蚀电位降低和腐蚀电流密度增大,但是 VPA 又能与铝形成稳定的键。通过公式(2)可以得到涂层的极化电阻( $R_p$ )。随着 VPA 质量分数的增加,极化电阻也呈现先增大后减小的趋势,其中 Core-2.5% 的极化电阻最高。另外,通过公式(3)可以得到材料的防腐效率( $\eta$ ), Core-2.5% 与 Core-5% 的防腐效率较高,防腐性能优异;继续增加 VPA 质量分数,材料的电阻减小,使得腐蚀电流密度增加,从而导致防腐效率降低。

表 4 Tafel 直线外推法所得的极化曲线拟合结果

Table 4 Polarization curve fitting results obtained by Tafel linear extrapolation method

Sample	Potential/V	$J/(A \cdot cm^{-2})$	$lg[J/(A \cdot cm^{-2})]$	$R_p/\Omega$	$\eta/\%$
Al	-0.89	$-1.69 \times 10^{-5}$	-4.78	$3.89 \times 10^4$	—
Al+Core-2.5%	0.85	$-0.77 \times 10^{-6}$	-6.11	$6.94 \times 10^5$	95.6
Al+Core-5%	1.12	$-2.69 \times 10^{-6}$	-5.57	$2.62 \times 10^5$	95.6
Al+Core-7.5%	1.74	$-1.99 \times 10^{-6}$	-5.70	$3.18 \times 10^5$	88.5
Al+Core-10%	0.70	$-1.62 \times 10^{-6}$	-5.79	$3.20 \times 10^5$	90.5

$$J_{corr} = \frac{\beta_a - \beta_c}{2.303R_p(\beta_a + \beta_c)} \tag{2}$$

$$\eta = \frac{J_{corr} - J_{corr(c)}}{J_{corr}} \tag{3}$$

式中,  $J_{corr}$  为纯铝的腐蚀电流密度,  $J_{corr(c)}$  为涂层的腐蚀电流密度;  $\beta_a$ 、 $\beta_c$  为 Tafel 常数。

2.5.2 电化学阻抗行为 纯铝和有涂层铝材的 Nyquist 交流阻抗图如图 6(a)所示。材料的阻抗实部( $Z'$ )-阻抗虚部( $Z''$ )曲线与横轴的第 1 个交点为工作电极和对电极之间的溶液阻抗,第 2 个交点为溶液电阻与极化电阻之和。纯铝的极化电阻远远小于有涂层的铝材,说明这种涂层具有很好的防腐蚀能力。另外,通过 Nyquist 图中容抗弧的半径可以比较材料的防腐蚀能力,半径越大,表明材料表面的电子转移电阻越大,腐蚀速率越小,防腐蚀效果越强。随着 VPA 质量分数的增大,材料的容抗弧半径先增大后减小,即 Core-7.5% > Core-5% > Core-2.5% > Core-10%。

从图 6(b)可以看出,涂有不同配方涂层铝材的相位角均呈现先增大后减小的规律。材料的最大相位角

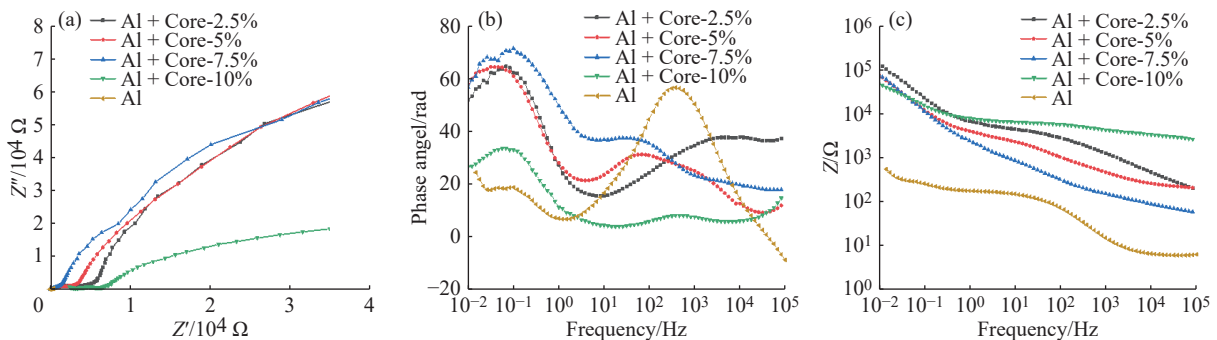


图 6 纯铝与有涂层铝材的 (a) Nyquist 交流阻抗图; (b) Bode 频率-相位角; (c) Bode 频率-Z 图

Fig. 6 (a) Nyquist AC impedance diagram; (b) Bode frequency-phase angle; (c) Bode frequency-Z diagram of pure Al and coated Al

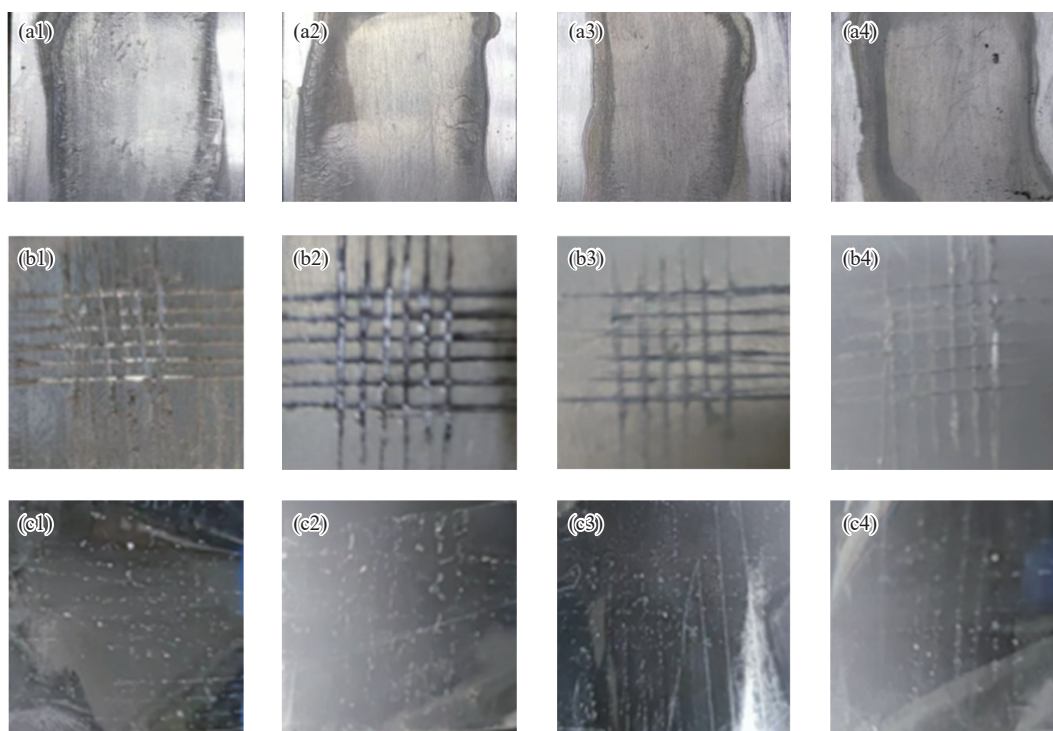
越接近  $90^\circ$ , 相位角峰值宽度越宽, 表明材料的阻抗模量越大, 防腐蚀能力越好。Core-7.5% 涂层铝材的相位角的峰值最高, 相位角的峰宽度最宽, 表明 Core-7.5% 涂层铝材的防腐蚀能力最强。Core-10% 涂层铝材的相位角的峰值小于 Core-7.5% 涂层铝材, 说明过高的 VPA 添加量会导致涂层的防腐性能下降。

纯铝和有涂层铝材的 Bode 频率-Z 图如图 6(c) 所示, 其中 Z 表示总复数阻抗。材料的阻抗模量越大, 防腐蚀性能越强。在不同交流电频率下, 涂层相对于纯铝都具有较高的阻抗模量, 显示出较好的防腐性能。VPA 质量分数对涂层的阻抗模量的影响随频率的变化而改变。在低频区 ( $10^{-2} \sim 10^0$  Hz), 随着 VPA 质量分数的增加, 材料的阻抗模量减小, 防腐性能降低。

综合材料的阻抗模量与相位角和频率的关系, 适量添加 VPA 有利于提高材料的防腐蚀性能, 其中 Core-7.5% 涂层的防腐蚀性能最优, 该结果与 Nyquist 图的结果一致。

## 2.6 涂层的黏附性能

采用划格法测试涂层在铝材上的黏附性能。从图 7(a) 可以看出, 这种涂层的透光性较好, 且没有出现氧化变黄现象, 说明这种涂层具有一定的抗氧化能力。从图 7(b) 观察到每一个小格的涂层都没有明显的破损, 基本没有从铝材表面脱落, 且从图 7(c) 中观察到胶带上没有明显的涂层碎片, 这些说明涂层对于铝材有着很好的黏附性能, 达到了附着力测试的 0 级。这是因为 VPA 中的磷酸基团可以与铝材发生键合, 使得这种涂层对铝材有着很好的黏附性能, 适量地添加 VPA 有利于提高涂层材料的黏附性能。



(1)Core-2.5%; (2)Core-5%; (3)Core-7.5%; (4)Core-10%

图 7 (a) 在铝材基板上的不同 VPA 质量分数涂层的实物图, (b) 黏附力测试后的涂层照片; (c) 黏附力测试后的胶带照片

Fig. 7 (a) Physical drawings of different VPA mass fractions coatings on aluminum substrate; (b) Photos of the coatings after the adhesion test; (c) Photos of adhesive tape after adhesion test

## 3 结 论

(1) 以苯乙烯和丙烯酸正丁酯为共聚单体, 以乙烯基磷酸为功能单体, 通过种子乳液制备了含磷酸基团的核壳乳液。

(2) 核壳乳液涂层的腐蚀电位均大于  $0.6$  V, 腐蚀电流密度明显降低, 在低频率范围内都有很高的阻抗, 其中 Core-7.5% 涂层的防腐性能最优。

(3) 制得的核壳乳液涂层对铝材的黏附性能较佳,达到了0级。

#### 参考文献:

- [ 1 ] PELTIER F, THIERRY D. Review of Cr-free coatings for the corrosion protection of aluminum aerospace alloys [J]. *Coatings*, 2022, 12(4): 2-27.
- [ 2 ] HOSSEINABADI O F, KHEDMATI M R. A review on ultimate strength of aluminium structural elements and systems for marine applications [J]. *Ocean Engineering*, 2021, 232: 109153.
- [ 3 ] PATEL N, MITTAL G, AGRAWAL M, PRADHAN A K. Aluminum foam production, properties, and applications: A review [J]. *International Journal of Metalcasting*, 2023, 18(3): 2181-2198.
- [ 4 ] RUIZ-GARCIA A, ESQUIVEL-PEÑA V, GODÍNEZ F A, MONTOYA R. Corrosion modeling of aluminum alloys: A brief review [J]. *Chem Electrochem*, 2024, 11(9): 1-11.
- [ 5 ] CASTRO Y, ÖZMEN E, DURÁN A. Integrated self-healing coating system for outstanding corrosion protection of AA2024 [J]. *Surface and Coatings Technology*, 2020, 387: 125521.
- [ 6 ] RAMEZANZADEH M, BAHLAKEH G, RAMEZANZADEH B. Development of a nanostructured Ce(III)-Pr(III) film for excellently corrosion resistance improvement of epoxy/polyamide coating on carbon steel [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2019, 792: 375-388.
- [ 7 ] AKBARZADEH S, RAMEZANZADEH M, RAMEZANZADEH B. Inspection the corrosion prevention performance and dry/wet interfacial adhesion qualities of the melamine-cured polyester coating applied on the treated mild steel surface with a nanostructured composite cerium-neodymium film [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2020, 590: 124472.
- [ 8 ] MAHIDASHTI Z, SHAHRABI T, RAMEZANZADEH B. The role of post-treatment of an ecofriendly cerium nanostructure conversion coating by green corrosion inhibitor on the adhesion and corrosion protection properties of the epoxy coating [J]. *Progress in Organic Coatings*, 2018, 114: 19-32.
- [ 9 ] SAJI V S. Organic conversion coatings for magnesium and its alloys [J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2019, 75: 20-37.
- [10] GAO Z, ZHANG D, LI X, JIANG S, ZHANG Q. Current status, opportunities and challenges in chemical conversion coatings for zinc [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2018, 546: 221-236.
- [11] ZHANG Z, CAO H, SONG N, ZHANG L, CAO Y, TAI J. Long-term hexavalent chromium exposure facilitates colorectal cancer in mice associated with changes in gut microbiota composition [J]. *Food Chem Toxicol*, 2020, 138: 111237.
- [12] LI Z, VISSER P, HUGHES A E, HOMBORG A, GONZALEZ-GARCIA Y, MOL A. Review of the state of art of Li-based inhibitors and coating technology for the corrosion protection of aluminium alloys [J]. *Surface and Coatings Technology*, 2024, 478: 130441.
- [13] MILOŠEV I. Corrosion inhibition of aluminium alloys by molybdate ions: A critical review of the chemistry, mechanisms and applications [J]. *Corrosion Science*, 2024, 229: 111854.
- [14] KHARITONOV D S, SOMMERTUNE J, ÖRNEK C, RYL J, IRINA I, CLAESSESON P M, PAN J. Corrosion inhibition of aluminium alloy AA6063-T5 by vanadates: Local surface chemical events elucidated by confocal raman micro-spectroscopy [J]. *Corrosion Science*, 2019, 148: 237-250.
- [15] PINHEIRO J S, CARDOSO H R P, PEREIRA K R, RADTKE C, KUNST S, OLIVEIRA C, ZOPPAS F. Chromium/nickel-free conversion coating as cold post-treatment to anodized AA2024-T3 for corrosion resistance increase [J]. *Surface and Coatings Technology*, 2024, 480: 130566.
- [16] HILL J A, MARKLEY T, FORSYTH M, HOWLETT P C, HINTON B R. Corrosion inhibition of 7000 series aluminium alloys with cerium diphenyl phosphate [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2011, 509(5): 1683-1690.
- [17] ZHAO R, RUPPER P, GAAN S. Recent development in phosphonic acid-based organic coatings on aluminum [J]. *Coatings*, 2017, 7(9): 2-21.
- [18] LI J, BAI H, FENG Z. Advances in the modification of silane-based sol-gel coating to improve the corrosion resistance of magnesium alloys [J]. *Molecules*, 2023, 28(6): 2563.
- [19] MAJD M T, SHAHRABI T, RAMEZANZADEH B. The role of neodymium based thin film on the epoxy/steel interfacial adhesion and corrosion protection promotion [J]. *Applied Surface Science*, 2019, 464: 516-533.
- [20] DEYAB M A, EL-REHIM S S A, HASSAN H H, SHALTOT A M. Impact of rare earth compounds on corrosion of aluminum alloy (AA6061) in the marine water environment [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2020, 820: 153428.

- [21] BULUSU A, PANIAGUA S A, MACLEOD B A, SIGDEL A K, BERRY J J, OLSON D C, MARDER S R, GRAHAM S. Efficient modification of metal oxide surfaces with phosphonic acids by spray coating [J]. *Langmuir*, 2013, 29(12): 3935-3942.
- [22] QUEFFÉLEC C, PETIT M, JANVIER P, ANDREW D A, BUJOLI B. Surface modification using phosphonic acids and esters [J]. *Chemical Reviews*, 2012, 112(7): 3777-3807.
- [23] WHITTEN M C, BURKE V J. Simultaneous acid catalysis and *in situ* phosphatization using a polyester-melamine paint: A surface phosphatization study [J]. *Ind Eng Chem Res*, 2003, 42: 3671-3679.
- [24] ATTAVAR S, DIWEKAR M, LINFORD M R, DAVIS M A, BLAIR S. Passivation of aluminum with alkyl phosphonic acids for biochip applications [J]. *Applied Surface Science*, 2010, 256(23): 7146-7150.
- [25] HOQU E, DEROSE J A, KULIK G. Alkylphosphonate modified aluminum oxide surfaces [J]. *Phys Chem B*, 2006, 110: 10855-10861.
- [26] SHEFFER M, GROYSMAN A, MANDLER D. Electrodeposition of sol-gel films on Al for corrosion protection [J]. *Corrosion Science*, 2003, 45(12): 2893-2904.
- [27] SHEFFER M, GROYSMAN A, STAROSVETSKY D, SAVCHENKO N, MANDLER D. Anion embedded sol-gel films on Al for corrosion protection [J]. *Corrosion Science*, 2004, 46(12): 2975-2985.
- [28] OHWAKI T, URUSHIHARA W, KINUGASA J, NOISHIKI K. Aluminum alloy material and plate heat exchanger with superior corrosion resistance: US, 20100006277A1 [P]. 2010-01-14.
- [29] van den BRAND J, GILS S V, BEENTJES P C J, TERRY N H, SIVEL V, de WIT J H W. Improving the adhesion between epoxy coatings and aluminium substrates [J]. *Progress in Organic Coatings*, 2004, 51(4): 339-350.
- [30] 吴雨晨, 陈浩, 朱良宇, 苗桂兰, 龚昀晗, 王延梅. 丙烯酸酰胺和 *N, N*-二甲基丙烯酰胺反相乳液共聚动力学 [J]. *功能高分子学报*, 2024, 37(4): 332-337.
- WU Y C, CHENG H, ZHU L Y, MIAO G L, GONG Y H, WANG Y M. Kinetics of copolymerization of acrylamide and *N, N*-dimethylacrylamide reversed-phase emulsion [J]. *Journal of Functional Polymers*, 2024, 37(4): 332-337.
- [31] CARTER F T, KOWALCZYK R M, MILLICHAMP I, CHAINEY M, KEDDIE J L. Correlating particle deformation with water concentration profiles during latex film formation: Reasons that softer latex films take longer to dry [J]. *Langmuir*, 2014, 30(32): 9672-9681.
- [32] FAUCHEU J, CHAZEAU L, GAUTHIER C, CAVAILLE J Y, GOIKOETXEA M, MINARI R, ASUA J M. Latex imaging by environmental STEM: Application to the study of the surfactant outcome in hybrid alkyl/acrylate systems [J]. *Langmuir*, 2009, 25(17): 10251-10258.
- [33] SAYERS E J, MAGNUSSON J P, MOODY P R, MASTROTTO F, CONTE C, BRAZZALE C. Switching of macromolecular ligand display by thermoresponsive polymers mediates endocytosis of multiconjugate nanoparticles [J]. *Bioconjugate Chemistry*, 2018, 29(4): 1030-1046.
- [34] WAN H, SONG D, LI X, ZHANG D, GAO J, DU C. Failure mechanisms of the coating/metal interface in waterborne coatings: The effect of bonding [J]. *Materials (Basel)*, 2017, 10(4): 2-15.
- [35] de la HAYE J L, MARTIN-FABIANI I, SCHULZ M, KEDDIE J L, D'AGOSTO F, LANSALOT M. Hydrophilic macroRAFT-mediated emulsion polymerization: Synthesis of latexes for cross-linked and surfactant-free films [J]. *Macromolecules*, 2017, 50(23): 9315-9328.
- [36] GONZÁLEZ I, MESTACH D, LEIZA J R, ASUA J. Adhesion enhancement in waterborne acrylic latex binders synthesized with phosphate methacrylate monomers [J]. *Progress in Organic Coatings*, 2008, 61(1): 38-44.
- [37] CHIMENTI S, VEGA J M, GARCÍA-LECINA E, GRANDE H, PAULIS M, LEIZA J. *In-situ* phosphatization and enhanced corrosion properties of films made of phosphate functionalized nanoparticles [J]. *Reactive and Functional Polymers*, 2019, 143: 104334.
- [38] BARQUERO A, LLORENTE O, MINUDRI D, PAULIS M, LEIZA J. Synthesis of waterborne anticorrosive coatings based on the incorporation of phosphate groups to polyurethane-acrylate hybrids [J]. *Macromolecular Reaction Engineering*, 2023, 17(4): 1-13.
- [39] GABOYARD M, JEANMAIRE T, PICHOT C. Seeded semicontinuous emulsion copolymerization of methyl methacrylate, butyl acrylate, and phosphonated methacrylates: Kinetics and morphology [J]. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 2003, 41(16): 2469-2480.

(责任编辑: 刘亚萍)