http://pmse.scu.edu.cn

含氟丙烯酸酯聚合物微球填充环氧树脂涂料的结构及性能

高 康，向艳丽，方建波，任 强，汪称意，李 坚

（常州大学 材料科学与工程国家级实验教学示范中心 江苏省环境友好高分子材料重点实验室 常州大学材料科学与工程学院，江苏 常州 213164）

摘要：通过分散聚合制备了聚甲基丙烯酸十二氟庚酯和（甲基丙烯酸十二氟庚酯-甲基丙烯酸缩水甘油酯）共聚物微球，将其填入环氧树脂中得到聚合物微球/环氧树脂复合涂料。采用傅里叶变换红外光谱表征共聚微球表面的化学组成，通过扫描电子显微镜及激光粒度分析仪表征微球微观结构及粒径分布。通过电化学交流阻抗法测试复合涂层的耐腐蚀性能，经过60 d的测试，填入含氟聚合物微球漆膜的阻抗值依旧保持在$10^9\ \Omega\cdot cm^2$，表明聚合物微球能够有效阻碍腐蚀介质的渗透使涂层达到长期耐腐蚀的效果，并且吸水率测试结果表明微球的填入可以将漆膜的吸水率从1.75%降低至0.7%。此外，通过紫外老化分析证明了含氟聚合物的加入能够改善漆膜的耐紫外老化性能。

关键词：含氟聚合物微球；环氧树脂涂料；电化学阻抗谱；防腐；耐紫外老化

中图分类号：TQ630.1 **文献标识码：**A **文章编号：**1000-7555（2023）08-0066-08

金属腐蚀一直给人们正常的生产生活带来困扰，也给人们的生命财产安全造成了严重威胁。涂层防腐是目前最普遍有效和经济的防腐手段。防腐涂料种类较多，环氧树脂涂料对基材有着良好的附着力，对水、中等酸、碱和其他溶剂有着良好的耐腐蚀性和耐渗透性等优点，是应用最为广泛的防腐涂料。

环氧树脂中由于存在大量羟基，所以涂层具有一定的亲水性[1]。并且环氧树脂在固化的过程中容易产生缺陷，这些缺陷会成为腐蚀介质向涂层内部渗透的通道。根据选用的固化剂不同，涂层的吸水率会略有差别，已有实验数据表明，环氧树脂E51的吸水率在2%~4%左右[2]。漆膜中的缺陷会导致涂层防腐性能下降。金属的腐蚀原理主要是在水和氧气参与下金属失去电子而被氧化的电化学反应过程。通过在涂层中添加对腐蚀介质的扩散具有阻隔作用的物质来提升涂层的防腐性能是一种行之有效的方法[3]。同时，环氧树脂在紫外光的照射下，内部的交联结构会遭到破坏，各项性能随之下降。

以含氟丙烯酸酯为代表的含氟聚合物材料具有极低的表面能、良好的疏水疏油性能、优异的耐热性能、化学稳定性和耐候性能，被应用于防腐涂料领域[4]。直接将含氟树脂与环氧树脂复配使用可以形成互补，降低涂层的吸水性，提高耐候性和防腐性能。但由于含氟聚合物的溶解性较差，需要大量的有机溶剂溶解，其与环氧树脂混合后，在降低环氧树脂的固含量的同时，也会提高生产成本，增加VOC的排放，造成环境污染[5]。同时，含氟树脂与基材的结合强度较差，使其在实际应用中受限。

另一方面，通过悬浮聚合、分散聚合、乳液聚合和无皂乳液聚合等方法可以制备聚合物微球[6]。这些制备方法都是以水为溶剂或者水和醇类混合溶剂，制备过程清洁环保。聚合物微球凭借较大的比表面积、均一的尺寸、表面带有不同功能性基团等优点而在涂料领域得到广泛的应用。比如采用苯乙烯或甲基丙烯酸甲酯为单体制备的聚合物微球在环氧树脂涂料中都有一定应用[7, 8]，但对树脂的防腐性能提升效果有限，且对耐候性能等未进行进一步分析。采用含氟单体的水分散聚合制备含氟聚合物微球，并填充到环氧树脂涂层中来改善涂层的性能尚未见报道。

本文采用甲基丙烯酸十二氟庚酯和甲基丙烯酸

doi:10.16865/j.cnki.1000-7555.2023.0164
收稿日期：2022-10-23
基金项目：国家自然科学基金资助项目（51873025）；江苏高校品牌专业建设工程；江苏高校优势学科建设工程
通讯联系人：任强，主要从事涂料、聚合物合成及改性研究，E-mail: renqiang@cczu.edu.cn

缩水甘油酯为单体，利用分散聚合制备了含氟聚合物微球[9]。将含氟聚丙烯酸酯微球加入液体环氧树脂中，得到高固体分涂料。研究了涂层的防腐、耐候和基本性能。制备了一系列含氟聚合物微球/环氧树脂复合涂料，利用含氟聚合物良好的疏水疏油性能阻隔腐蚀介质的渗透，通过将甲基丙烯酸十二氟庚酯（DFHMA）与甲基丙烯酸缩水甘油酯（GMA）共聚，调控含氟聚合物微球的表面能，使其能够在树脂中均匀分散，提升漆膜的防腐性能。

1　实验部分

1.1　原料与试剂

甲基丙烯酸缩水甘油酯(GMA，1.075 g/mL，20 ℃)：化学纯，上海凌峰化学试剂有限公司；无水乙醇、二碘甲烷：分析纯，上海凌峰化学试剂有限公司；甲基丙烯酸十二氟庚酯(DFHMA，1.59 g/mL，25 ℃)：化学纯，哈尔滨雪佳氟硅化学有限公司；偶氮二异丁腈(AIBN)：分析纯，购于阿拉丁试剂有限公司；聚乙烯吡咯烷酮（PVP-K30）:化学纯，国药集团化学试剂有限公司；二甲苯、四氢呋喃（THF）、中性氧化铝：国药集团化学试剂有限公司；脂肪胺固化剂：KH-816，活泼氢当量117 g/mol ,韩国国都化工有限公司；去离子水：实验室自制。

1.2　制备过程

1.2.1　聚合物微球的制备：采用分散聚合，以乙醇和水为分散介质，在75 ℃合成聚合物微球。首先将5 g (0.0125 mol)单体DFHMA、0.05 g(3.045×10^{-4} mol)引发剂AIBN、0.45 g分散剂PVP-K30、37 g分散介质无水乙醇和3 g去离子水加入到三口圆底烧瓶中，采用鼓泡的方式向体系中充入氩气30 min，并持续通入氩气在75 ℃油浴搅拌反应24 h，得到聚甲基丙烯酸十二氟庚酯微球，简称PDF。然后将产物用乙醇洗涤，经过离心机3000 r/min离心沉淀，去除分散剂和未反应的单体，重复上述步骤。最后将离心后的产物放入真空烘箱50 ℃干燥24 h,得到聚甲基丙烯酸十二氟庚酯微球。

每次反应维持单体总质量不变，通过相同的制备工艺改变单体配比制备不同微球。加入10% GMA单体的共聚物微球标记为PFG10,加入20% GMA单体的共聚物微球标记为PFG20。为了进行对比，还制备了聚苯乙烯微球，制备过程同含氟聚合物微球。

1.2.2　微球填充涂料的制备：在环氧树脂中添加3%的聚合物微球，并在超声分散机中分散0.5 h，使聚合物微球在树脂中分散均匀。接着，在树脂中加入脂环胺固化剂KH-816，搅拌均匀后将复合涂料用线棒刮涂于打磨好的洁净马口铁片上用于测试，漆膜厚度为(100±5) μm。

1.3　测试与表征

1.3.1　衰减全反射傅里叶变换红外光谱（ATR-FT-IR）分析：采用美国尼高力Nicolet 6700对微球进行衰减全反射傅里叶变换红外光谱分析，测试范围为400~4000 cm^{-1}。

1.3.2　扫描电子显微镜（SEM）分析：采用日本电子JSM-6360LA型扫描电子显微镜、加速电压为10.0 kV。样品制备方法：取5～10 mg的聚合物微球分散于10 mL的无水乙醇中，超声分散5 min，取部分溶液涂布于硅片上（直径为10 mm），充分干燥后进行SEM分析。

1.3.3　粒度分析：采用济南微纳颗粒Winner802激光粒度分析仪对微球粒径及分散系数进行分析。测试中以乙醇为分散介质，测试温度为25 ℃。

1.3.4　防腐性能测试：采用武汉科斯特仪器的电化学工作站CS Studio 6，使用交流阻抗法（EIS）测试漆膜的防腐性能。测试频率范围为10 mHz ~ 100 kHz,测试信号为10 mV正弦波。测试使用三电极电解池，辅助电极为铂电极，参比电极为氯化银电极（AgCl），工作电极为涂有涂层的钢片基材，工作电极的有效测试面积为1 cm^2，腐蚀介质为3.5% NaCl（质量分数）水溶液。

1.3.5　吸水率测试：将漆膜均匀涂覆在玻璃片（2 mm×5 mm×5 mm）上,涂覆前的玻璃片质量为m_0，漆膜干燥后总体质量为m_1。在去离子水中浸泡（水下30 cm ）一段时间后，用滤纸擦去表面水珠，再次称量总质量为m_x，吸水率（W）由式(1)计算得到

$$W=\frac{m_x-m_1}{m_1-m_0} \tag{1}$$

1.3.6　接触角测试：采用广东达因特接触角测量仪JC2000D。标准液体为去离子水，液滴体积4 μL。要求漆膜表面平滑，选取漆膜上5处点位进行接触角测试取平均值。

1.3.7　漆膜基本性能测试：依据GB/T 9754-2007测试漆膜光泽，依据GB/T 6739-2006测试漆膜硬度，依据GB/T 9286-1998测试漆膜附着力，依据GB/T 1732-1993测试漆膜耐冲击性。

1.3.8　耐候性分析：依据GB/T 1766-2008对不同固化剂的清漆进行涂层老化评级，依据GB/T 3181-2008测试色差。采用普申检测仪器（上海）有限公司LUV-2紫外加速老化试验机对不同固化剂的色漆进行紫外

老化测试。测试时，紫外光波长 313 nm、温度 40 ℃、紫外暴晒功率为 0.06 kW。

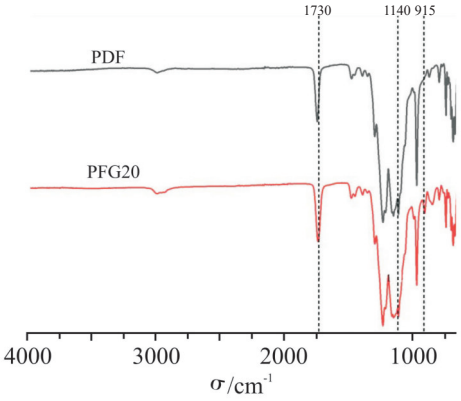


Fig. 1 FT-IR spectra of PDF and PFG20 microspheres

2 结果与讨论

2.1 聚合物微球的化学结构、形貌和粒径分析

首先，对微球进行红外表征（Fig.1）。从 Fig.1 中可以分析得到，1730 cm^{-1} 处为含氟丙烯酸酯聚合物羰基 C=O 的特征吸收峰，1140 cm^{-1} 处是共聚物中含氟链段的 C—F 特征吸收峰。与 PDF 微球不同的是，PFG20 微球在 915 cm^{-1} 处有端环氧基的不对称伸缩振动峰，表明 DFHMA 与 GMA 成功共聚，共聚微球表面具有一定的环氧基团，在一定程度上可以与环氧树脂共交联。

从 Fig.2(a ~ d) 的扫描电镜图片可以清晰看出，通过分散聚合制备的微球尺寸均匀、球形完整，微球的平均粒径在 1.3~1.8 μm。微球粒径及分散系数如 Tab.1 所示，通过一步法合成的 PFG 共聚物微球的 PDI 比 PS 及 PDF 均聚微球的 PDI 略高。这是因为加入了 GMA 后，体系中发生了 GMA 和 DFHMA 的共聚，GMA 和 DFHMA 各自的单体及聚合物在分散介质中的溶解性不同，改变了聚合反应中临界链长和增长速率，导致粒径分散系数略有增大。

2.2 聚合物微球在环氧树脂中的分散和填充环氧树脂涂层的结构

将聚合物微球与环氧树脂复配，制备了 PDF/E51，PFG10/E51，PDFG20/E51 和 PS/E51 复合涂料。将复合涂料装入离心管，进行离心测试，表征复合涂料的分散稳定性，以 1000 r/min 的转速离心 15 min。

结果显示，复合涂料底部均有微球沉淀，同时，复合涂料的颜色变浅。其中，PDF/E51 复合涂料底部沉淀最多，涂料的颜色最浅，PDFG10/E51 与 PS/E51 复合

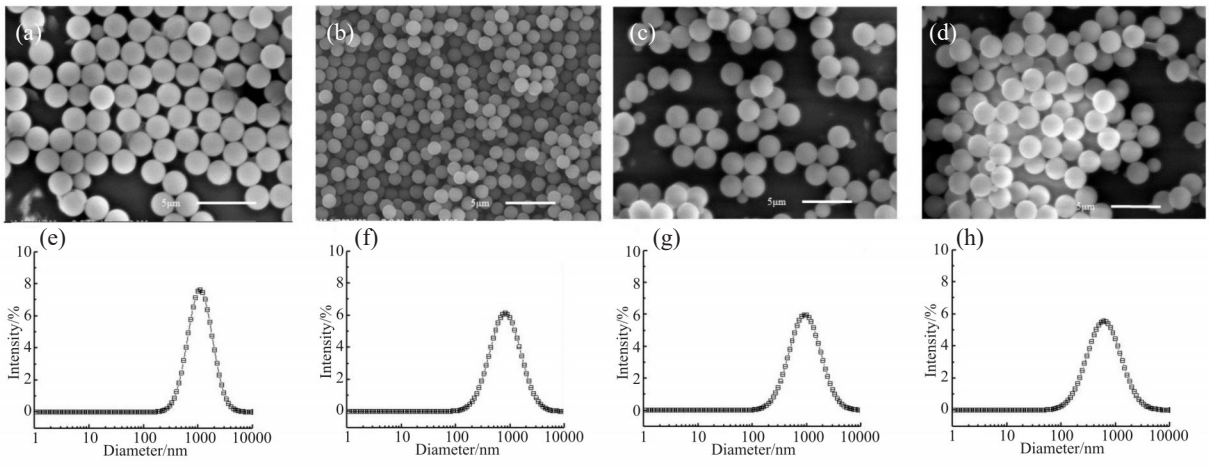


Fig. 2 SEM images and size distribution of different microspheres
(a, e): PS; (b, f): PDF; (c,g): PFG10; (d, h): PFG20

Tab. 1 Average diameter (*D*) and polydispersity index (PDI) of different microspheres

	PS	PDF	PFG10	PFG20
D/nm	1650	1548	1827	1347
PDI	0.3155	0.5286	0.5620	0.6813

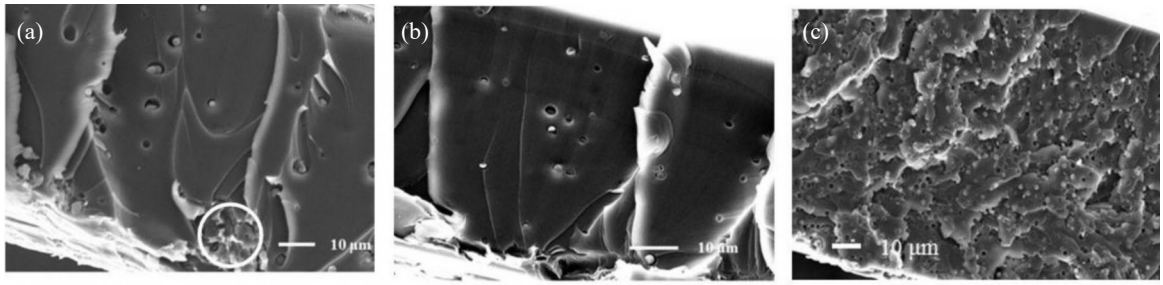


Fig. 3 SEM images of different coatings
(a): 3%PDF/E51; (b): 3%PFG20/E51; (c): 20%PFG20/E51

涂料底部沉淀较少。

此外，通过SEM对漆膜的横截面进行表征，可以直观地看出聚合物微球在涂层中的分散效果。如Fig.3所示为含氟丙烯酸酯聚合物微球在环氧树脂涂层截面的分布情况，结果表明，在相同添加量的情况下，聚甲基丙烯酸十二氟庚酯微球在整个涂层截面都有分布，但同时局部也有团聚。因为表面含有大量的C—F键，表面能较低，与环氧树脂的相容性不够好，聚合物微球在涂层内部有一定团聚现象（圆圈标记部分）。然而，将甲基丙烯酸十二氟庚酯与甲基丙烯酸缩水甘油酯共聚得到的聚合物微球在环氧树脂涂层中并没有团聚现象，分散效果较好。这可能是因为GMA与DFHMA共聚制备的聚合物微球的表面能比聚甲基丙烯酸十二氟庚酯微球高，同时由于GMA含有环氧基团提高了PFG20与环氧树脂的相容性。即使在环氧树脂中添加20%的PFG20微球(如Fig.3(c)所示)，微球也没有出现团聚，说明通过将GMA与DFHMA共聚可以改善含氟聚合物微球与基体树脂的相容性。但是填入大量微球会使涂料黏度升高，涂布困难，同时成本过高。故下文主要研究添加3%微球漆膜的性能。

2.3　漆膜的防腐性能

为了研究漆膜的防腐性能，将含有3%微球的漆膜样品和纯环氧树脂漆膜浸泡在3.5% NaCl溶液中60 d，采用电化学交流阻抗法（EIS）在不同时间进行测试，测试结果如Fig.4所示。聚合物漆膜本身的阻抗较高，但在氯化钠水溶液腐蚀介质的侵蚀下，水分子、氧气和离子逐渐扩散到漆膜中，引起漆膜阻抗值下降，对基材的保护作用降低。当腐蚀介质扩散到漆膜与金属基材的界面上，金属表面与电解质溶液发生电化学反应产生电化学腐蚀，涂层的阻抗进一步下降。通过电化学工作站监测涂层体系的阻抗等电化学信号的变化，可以表征漆膜的防腐性能。

Fig.4为不同漆膜的电化学测试Nyquist曲线。从Fig.4(a)可以看出，漆膜在第1天的阻抗值都在$10^9\ \Omega\cdot cm^2$，并且填入微球的漆膜容抗弧半径明显高于纯环氧树脂漆膜,其中含有PFG10微球漆膜对应的阻抗值最大，含有PS微球漆膜对应的阻抗值第2，这可能是由于PFG10和PS微球与漆膜更好的相容性。纯环氧涂层经过15 d的浸泡，容抗弧半径明显减小(Fig.4(b))，阻抗值从$10^9\ \Omega\cdot cm^2$下降至$10^8\ \Omega\cdot cm^2$，这表明环氧树脂清漆对金属基材的保护作用减弱。另一方面，含有聚合物微球的4种漆膜样品经过15 d的腐蚀后的阻抗值依然保持在$10^9\ \Omega\cdot cm^2$，证明聚合物微球填入环氧树脂中，一定程度上延缓了腐蚀介质向漆膜内部扩散的速率，阻碍了金属表面与电解质溶液发生电化学反应。

随着浸泡时间的延长，填入聚合物微球涂层的阻抗值开始不同程度的降低。从第45天的测试结果可以明显看出，纯环氧涂层的Nyquist曲线出现了浓差极化阻抗（Warburg,与X轴成45 °的直线），表明腐蚀介质已经渗透到涂层与金属基材的界面处，漆膜失去了对基材的保护作用[10]。并且含有PS微球的漆膜容抗弧半径开始减小，在60 d时，漆膜的阻抗值已经降低到了$10^7\ \Omega\cdot cm^2$，与纯环氧树脂的阻抗值接近。结果表明，被广泛使用的PS微球，在一定程度上可以延缓水分子及氧气的渗透，但不能使环氧树脂具有长效防腐的功能。王娜等在水性环氧树脂中添加聚苯乙烯微球，在3.5% NaCl溶液中浸泡30 d后，漆膜的阻抗值下降到$10^5\ \Omega\cdot cm^2$，证明该复合涂层的长久防腐能力较差[7]。而掺杂含氟丙烯酸酯聚合物微球的漆膜，在进行了60 d的腐蚀测试后，漆膜阻抗值下降并不明显，对基材有着很好的保护作用。这是因为PS本身对氧气和水的阻隔效果作用没有含氟聚合物强。同时，从Fig.4(d)中可以看出，含有PDF漆膜的容抗弧相比较于含有PFG10和PFG20的漆膜，容抗弧半径也

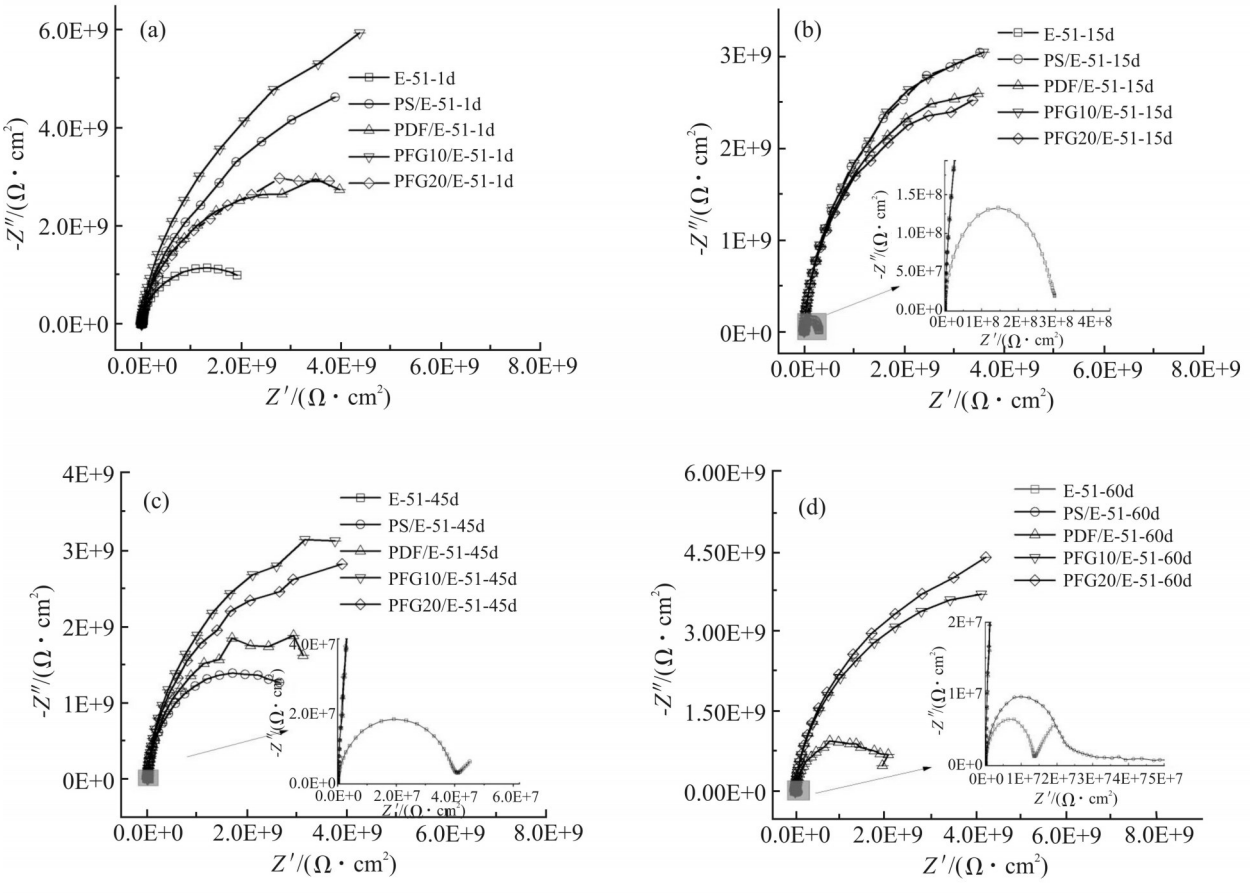


Fig. 4 Nyquist curves of various coatings at different time
(a): 1 d; (b): 15 d; (c): 45 d; (d): 60 d

开始减小,阻抗值下降明显。这是由于PDF微球在涂层当中有着一定的团聚现象,分散性较差,而PFG10和PFG20由于表面含有环氧基团,与环氧树脂的相容性较好可以均匀地分散在树脂当中,对腐蚀介质的阻隔作用更强。

Fig.5是从电化学阻抗谱中提取的0.01 Hz处漆膜的阻抗值($|Z|_{0.01\ Hz}$)随时间的变化曲线图。在3.5%NaCl溶液中浸泡60 d中,纯环氧树脂漆膜$|Z|_{0.01\ Hz}$在前15 d从$2.48\times10^9\ \Omega\cdot cm^2$减小到$3.01\times10^8\ \Omega\cdot cm^2$,阻抗值快速下降,接着,阻抗值下降趋势减缓,到第60天减小到$1.97\times10^7\ \Omega\cdot cm^2$,阻抗值下降2个数量级。与之相对的,填充微球的漆膜在前45 d的阻抗值都在$10^9\ \Omega\cdot cm^2$。但45 d之后,掺杂PS微球漆膜的$|Z|_{0.01\ Hz}$急剧下降从$7.68\times10^9\ \Omega\cdot cm^2$减小到60 d对应的$6.57\times10^7\ \Omega\cdot cm^2$。这与Fig.4(c)对应的结果一致,证明PS微球填充的漆膜持久阻隔性能较差。然而,掺杂含氟聚合物微球涂层的$|Z|_{0.01\ Hz}$依旧保持在$10^9\ \Omega\cdot cm^2$的数量级,说明含氟微球可以长久有效阻隔腐蚀介质的渗透,尤其是填充PFG10和PFG20的漆膜阻抗值最高。

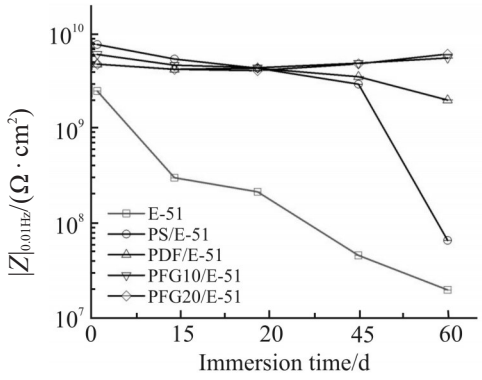


Fig. 5 Variation of $|Z|_{0.01\ Hz}$ for different coatings during the immersion in 3.5% NaCl solution for 60 d

含氟聚合物微球提高涂层的防腐机理如Fig.6所示。因为环氧树脂本身具有一定的亲水性,所以腐蚀介质在涂层中的扩散速度较快,导致漆膜的阻抗值不断降低,对基材的防护作用减小。将聚合物微球作为填料加入其中可以有效延缓腐蚀介质的渗透,并且在

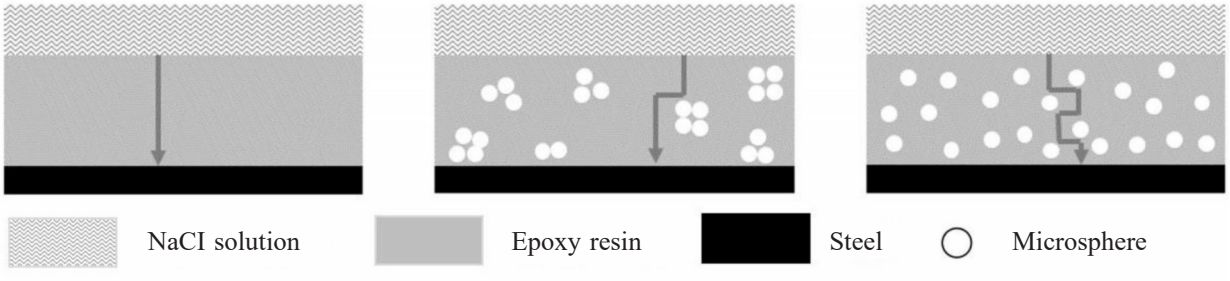


Fig. 6 Schematic diagram of difference between pure epoxy and coatings with microspheres

Tab. 2 WCA of different coating films filled with different microspheres

	E-51	PS/E-51	PDF/E-51	PFG10/E-51	PFG20/E-51
WCA /(°)	76±0.5	76±1	94±0.5	76±1	77±0.5

涂层中分布均匀的聚合物微球能够起到更好的阻隔效果[11]。相比于聚苯乙烯微球，含氟聚合物微球拥有极低的表面能、良好的耐水性和低吸湿性，可以更有效地阻止水分子和腐蚀离子（如 Cl^-）的传输，使涂层实现长效防腐[12, 13]。

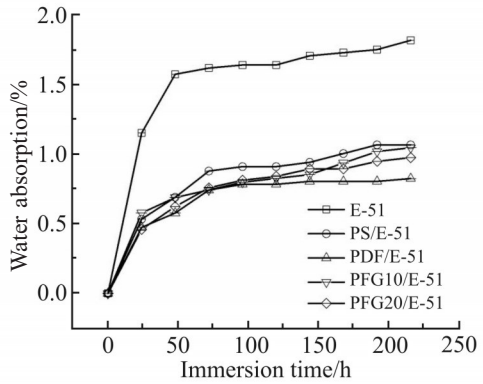


Fig. 7 Water absorption of different coatings at different immersion time

2.4 漆膜的吸水性及表面水接触角

由于环氧树脂中存在羟基，涂层表面水接触角为 76°，漆膜具有一定的亲水性，同时漆膜干燥过程中会存在一些缺陷，这会成为腐蚀介质向内部渗透的通道，因此涂层的吸水率是评价漆膜防腐性能的一个重要指标。Fig.7 为环氧树脂漆膜和不同微球填充的漆膜吸水率随时间变化测试曲线。在 50 h 内，纯环氧树脂漆膜的吸水率急剧上升，达到 1.5%。填充有聚合物微球漆膜的吸水率上升速率较慢，在 75 h，达到 0.75% 左右。填充不同微球的漆膜中，含有 PS 微球漆膜的吸水率上升最快，含有 PDF 微球漆膜的吸水率上升最慢。浸泡 100 h 后，所有漆膜的吸水率保持缓慢上升，但含有 PDF 微球漆膜的吸水率上升速率极慢。

在浸泡 240 h 后，纯环氧涂层的吸水率达到 1.75%，而含有 PDF 微球的涂层吸水率仅为 0.7%。纯环氧树脂漆膜的吸水率是复合涂层的 2 倍，说明含氟聚合物微球的加入可以延缓环氧树脂漆膜中水分子的扩散路径，阻碍分子向涂层内部的渗透，同时由于微球本身的吸水率低而降低涂层的总体吸水率。

同时，对所得漆膜的表面进行了水接触角测试（Tab.2）。结果表明，纯环氧树脂漆膜的表面水接触角为 76° 左右，PDF 微球填入的涂层表面水接触角为 94 °，填充其他微球漆膜的水接触角也为 76° 左右，可能是因为部分 PDF 微球分布在涂层表面，由于氟元素的强疏水性，使表面水接触角增大，水分子不易透过漆膜表面，降低了吸水率。

含有 PS，PFG10 和 PFG20 的漆膜表面水接触角大小与纯环氧树脂的近似，可能是因为聚合物微球与环氧树脂的相容性较好，所以微球几乎被包裹在涂层内部，不会引起表面接触角的变化。这也表明通过在含氟聚合物微球表面引入适量的环氧基团，可以增强微球与环氧树脂的相容性。

2.5 漆膜的耐紫外老化性能

如 Fig.8 为不同的漆膜 UV 老化过程中色差随老化时间的变化曲线。色差的变化可以反映漆膜表面被 UV 辐射而发生的老化程度。测试结果表明，在紫外光的照射下，5 个清漆样品发生了不同程度的黄变，

Tab. 3 Mechanical properties of different coating films

	E-51	PS/E-51	PDF/E-51	PFG10/E-51	PFG20/E-51
Impact strength/cm	60	55	50	55	55
Adhesion/level	0	0	0	0	0
Pencil hardness/H	4	4	4	4	4
60° Gloss/Gs	105	99	102	100	104

纯环氧漆膜黄变速率最快。在紫外光下照射约200 h后，色差值Δ*E*首先到达12，填充聚苯乙烯微球漆膜的色差值也达到了11.61，说明漆膜黄变老化严重，达到严重变色。然而，填充PDF微球的漆膜在测试后色差值只达到了8.64，减小了漆膜黄变速率。并且含有PFG微球的漆膜，随着微球中GMA含量的增加，漆膜的耐紫外老化性能略有下降。

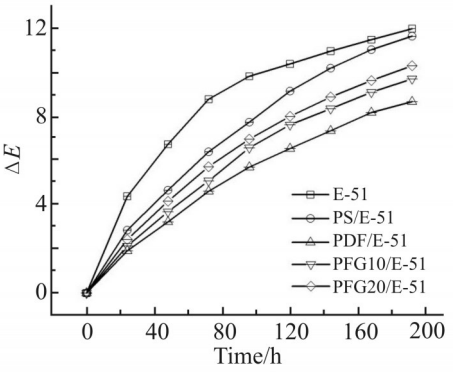


Fig. 8 Δ*E* of different coatings varying with time

造成这种现象的主要原因是树脂受到波长240~400 nm的紫外光辐射后，双酚A型环氧树脂中与苯环相连的—O—CH_2—结构中碳氧键容易发生断裂，产生自由基，引起链式反应，使得交联大分子降解形成小分子物质，降低环氧树脂材料各项性能[14]。相对而言，聚合物微球含氟链段中C—F键键能很高（约为485 kJ/mol），含氟链段可将C—C主链进行覆盖，因此对主链具有极佳的保护作用，使之不容易受紫外光的破坏，导致漆膜黄变速率较低。

2.6 漆膜的基本物理性能

Tab.3为不同漆膜基本性能对比。由表中数据可知，在涂料中添加3%聚合物微球并没有影响环氧树脂对基材的附着力，5个样品的附着力等级保持在0级，铅笔硬度都是4 H，达到使用要求。同时，微球的填入不同程度上降低了漆膜的表面光泽度和抗冲击强度。其中，填入PDF微球的漆膜抗冲击强度为50 cm，而加入PFG10和PFG20共聚微球的复合涂层抗冲击强度上升达到55 cm，说明引入环氧基团提高了含氟微球与环氧树脂的相容性。

3 结论

（1）本文通过分散聚合制备了化学组成可控，粒径分布均匀的含氟聚合物微球PDF和PFG，将其填入环氧树脂制备复合涂料。

（2）电化学测试表明，填充含氟聚合物微球涂层在腐蚀介质中浸泡60d后漆膜阻抗值依旧保持在10^9 Ω·cm^2。漆膜吸水率测试表明，含氟微球的加入将环氧树脂的吸水率从1.75%降低到了0.7%，延长了腐蚀介质的渗透时间，改善了环氧涂层的防腐性能。

（3）通过自由基共聚对含氟聚合物的分子结构进行设计，得到既能保持含氟聚合物良好的疏水疏油性能，又能与环氧树脂良好相容的聚合物微球，使其在环氧树脂中均匀分散，进一步提高了漆膜的防腐性能。为实现环氧树脂涂料的长效防腐，提供了一种新的思路。

参考文献：

[1] 潘巍, 李瑜, 辛颉, 等. 一种低吸水率聚硫橡胶改性环氧树脂重防腐基体的制备 [J]. 表面技术, 2022, 51(4): 227-235.
Pan W,Li Y,Xin J, *et al*. Preparation of a low water absorption polysulfide rubber modified epoxy resin heavy corrosion matrix [J]. Surface Technology, 2022, 51(4): 227-235.

[2] Li C, Li Y, Wang X, *et al*. Synthesis of hydrophobic fluoro-substituted polyaniline filler for the long- term anti- corrosion performance enhancement of epoxy coatings[J]. Corrosion Science, 2021, 178: 109094.

[3] 费贵强, 王佼, 王海花, 等. 水性聚氨酯丙烯酸酯/氧化石墨烯防腐涂层的制备与性能 [J]. 高分子材料科学与工程, 2016, 32(4): 173-8.
Fei G Q, Wang J, Wang H H, *et al*. Preparation and properties of

water- borne polyurethane acrylate/graphene oxide anticorrosive coatings [J]. Polymeric Materials Science & Engineering, 2016, 32(4): 173-8.

[4] Yao W, Li Y, Huang X. Fluorinated poly(meth)acrylate: synthesis and properties [J]. Polymer, 2014, 55: 6197-6211.

[5] 葛攀峰, 任强, 卞建华, 等. 含氟嵌段丙烯酸酯聚合物/环氧树脂自分层涂料的制备与性能 [J]. 涂料工业, 2018, 48(4): 1-8.
Ge P F，Ren Q，Bian J H, *et al*. Preparation and properties of fluorinated block acrylate polymer/epoxy self-laminating coatings [J]. Paint & Coatings Industry, 2018, 48(4): 1-8.

[6] 王天佑, 范浩军, 陈意, 等. 分散聚合制备粒径可控的聚甲基丙烯酸甲酯微球 [J]. 高分子材料科学与工程, 2019, 35(2): 41-46.
Wang T Y, Fan H J, Chen Y, *et al*. Poly(methyl methacrylate) microspheres with controllable size were prepared by dispersion polymerization[J]. Polymeric Materials Science & Engineering, 2019, 35(2): 41-46.

[7] 王娜, 张义男, 栾鸿赫, 等. 有机微球填充水性环氧涂层的制备及其防腐性能[J]. 材料研究学报, 2017, 31(1): 1-8.
Wang N, Zhang Y N, Luan H H, *et al*. Preparation and corrosion resistance of water- based epoxy coating filled with organic microspheres[J]. Chinese Journal of Materials Research, 2017, 31 (1): 1-8.

[8] Dong Y, Geng C, Wang X, *et al*. Porous polystyrene nanoparticles as nanocontainers of inhibitors for corrosion protection of low- alloy steel [J]. Pigment & Resin Technology, 2020, 49: 305-313.

[9] Liu Q, Wang L, Xiao A, *et al*. Controllable preparation of monodisperse polystyrene microspheres with different sizes by dispersion polymerization [J]. Macromolecular Symposia, 2008, 261: 113-120.

[10] Ramezanzadeh B, Niroumandrad S, Ahmadi A, *et al*. Enhancement of barrier and corrosion protection performance of an epoxy coating through wet transfer of amino functionalized graphene oxide [J]. Corrosion Science, 2016, 103: 283-304.

[11] Zhang M, Li C, Wang X, *et al*. Ultrahigh anti- corrosion performance of polymer-based coating filled with a novel micro network nanofiller [J]. Corrosion Science, 2021, 190: 109685.

[12] Zang D, Zhu R, Zhang W, *et al*. Corrosion- resistant superhydrophobic coatings on Mg alloy surfaces inspired by lotus seedpod [J]. Advanced Functional Materials, 2017, 27: 1605446.

[13] Bahrami M, Ranjbar Z, Khosroshahi R A, *et al*. Investigating corrosion protection properties of epoxy thermal insulators through cyclic corrosion test [J]. Progress in Organic Coatings, 2017, 113: 25-30.

[14] 谢伟, 杨征, 程显, 等. 环氧树脂材料热氧老化特性研究 [J]. 电工技术学报, 2020, 35(20): 4397-4404.
Xie W, Yang Z, Cheng X, *et al*. Study on thermal aging characteristics of epoxy resin materials [J]. Transactions of China Electrotechnical Society, 2020, 35(20): 4397-4404.

Structure and Properties of Fluorinated Acrylate Polymer Microspheres Filled Epoxy Resin Coatings

Kang Gao, Yanli Xiang, Jianbo Fang, Qiang Ren, Chenyi Wang, Jian Li

（*National Experimental Demonstration Center for Materials Science and Engineering, Jiangsu Key Laboratory of Environmentally Friendly Polymeric Materials, School of Materials Science and Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164, China*）

ABSTRACT: Poly(dodecafluoroheptyl methacrylate) and (dodecafluoroheptyl methacrylate- glycidyl methacrylate) microspheres were prepared by dispersion polymerization and filled into epoxy resin to prepare polymer microspheres/ epoxy resin composite coatings. FT- IR was used to characterize the surface chemical composition of copolymerized microspheres. The microstructure and particle size distribution of microspheres were characterized by SEM and laser particle size analyzer. Electrochemical impedance spectroscopy (EIS) was used to test the corrosion resistance of the composite coatings. After 60 d of testing, the impedance value of the coating filled with fluoropolymer microspheres remains at $10^9\ \Omega \cdot cm^2$, indicating that the polymer microspheres can effectively prevent the penetration of corrosive media and achieve long-term corrosion resistance of coatings. The results of water absorption test show that the water absorption of the film can be reduced from 1.75% to 0.7% by filling the microspheres. In addition, UV aging test proves that the addition of fluoropolymer can improve the UV aging resistance of the coating films.

Keywords: fluoropolymer microspheres; epoxy coating; electrochemical impedance spectroscopy; corrosion resistance; UV aging resistance