

# 漆酚/没食子酸基-聚合桐油、漆蜡多组分涂膜的制备及物化性能测试

薛兴颖<sup>1,3</sup>, 齐志文<sup>1</sup>, 周昊<sup>1,2</sup>, 颜洋洋<sup>1</sup>, 王成章<sup>1,3\*</sup>

(1. 中国林业科学研究院林产化学工业研究所, 生物质化学利用国家工程实验室, 国家林业局林产化学工程重点开放性实验室, 江苏省生物质能源与材料重点实验室, 江苏南京 210042; 2. 中国林业科学研究院林业新技术研究所, 北京 100091; 3. 南京中森生物科技有限公司, 江苏南京 210042)

**摘要:**以漆酚(URU)为原料,与没食子酸(GA)发生催化交联反应得到新型双组分漆酚/没食子酸聚合物(UG),利用红外、核磁等表征手段对其结构进行表征,并初步提出两者共聚反应的机理为自由基共聚反应。进一步将聚合物UG与聚合桐油、漆蜡等经高速共混,得到均匀分散的混合多组分涂膜液。研究了聚合桐油、漆蜡的添加量对多组分涂膜物理机械性能、热重以及疏水性涂膜的影响。结果表明,当聚合桐油和UG质量比为4:6时,所制得涂膜的物理机械性能最佳。经5% NaCl、5% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>、5% NaOH作用48 h,涂膜未出现变色、起皱或龟裂。

**关键词:**漆酚;没食子酸;聚合桐油;漆蜡;性能测试

中图分类号:TQ630.1

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2020)08-0118-06

DOI:10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2020.08.025

## Preparation and physicochemical properties of urushiol/gallic acid-polymerized tung oil-lacquer wax coating film

XUE Xing-ying<sup>1,3</sup>, QI Zhi-wen<sup>1</sup>, ZHOU Hao<sup>1,2</sup>, YAN Yang-yang<sup>1</sup>, WANG Cheng-zhang<sup>1,3\*</sup>

(1. National Engineering Laboratory for Biomass Chemical Utilization, State Forestry Administration's Key and Open Laboratory for Forest Chemical Engineering, Jiangsu Provincial Key Laboratory for Biomass Energy and Material, Institute of Chemical Industry of Forest Products, Chinese Academy of Forestry, Nanjing 210042, China; 2. Research Institute of Forestry New Technology, China Academy of Forestry, Beijing 100091, China; 3. Nanjing Zhongsen Biological Technology Co., Ltd., Nanjing 210042, China)

**Abstract:** A novel urushiol/gallic acid polymer (UG) is prepared by catalytic reaction between urushiol and gallic acid. UG's structure is characterized by means of IR and H NMR. The mechanism of polymerization between urushiol and gallic acid is proposed to be a free-radical copolymerization. An evenly dispersed multicomponent coating film solution is obtained through blending UG, polymerized tung oil and lacquer wax together by high speed stirring. The effects of the ratio of polymerized tung oil to UG and lacquer wax content on the performance of multicomponent coating film are studied via physical and mechanical property tests, TG analysis and hydrophobic properties test. It is found that the film will exhibit the best comprehensive performance when the ratio of polymerized tung oil to UG is 4:6. After the film has been soaked in 5% NaCl, 5% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, and 5% NaOH, respectively for 48 h, it does not appear blister, cracking spot or spoiled.

**Key words:** urushiol; gallic acid; polymerized tung oil; lacquer Wax; performance test

生漆漆膜具有坚硬、富有光泽、耐热、耐候、耐磨、耐腐蚀、耐原子辐射以及与基底材料表面结合力强等优良的理化性能,是人类最早使用的天然树脂。而漆酚是生漆中的主要成分,质量分数为50%~80%;也是漆膜的主要成分。漆酚作为一类苯环上带有不饱和侧长链的邻苯二酚衍生物,在漆酶作用下存在聚合成膜时间长、耐碱性差、抗紫外线能力欠佳、涂料颜色较深、黏度大不易施工等缺点。此外,生漆施工中易致敏,限制了生漆漆酚的使用范围<sup>[1-2]</sup>。为了提高生漆的综合性能,扩大应用范围,

国内外众多学者主要利用漆酚酚羟基和苯环C—H键的反应活性,制备出具有不同功能特性的改性生漆材料,如漆酚缩甲醛清漆<sup>[3]</sup>、漆酚型苯并咪唑涂料<sup>[4]</sup>、漆酚聚合物纳米杂化涂料<sup>[5]</sup>等。

没食子酸(GA)在自然界中含量丰富、来源广泛,是涂料、医药和油墨的原料,也是一种优越的抗氧化剂、紫外吸收剂。其分子结构中含有较高活性的3个酚羟基和1个羧基,可以经反应合成多种改性多酚型树脂,经改性后的树脂固化交联密度高,可以改善涂层的机械强度、耐热性、耐紫外线性能等<sup>[6-7]</sup>。

收稿日期:2020-04-21;修回日期 2020-06-08

基金项目:中国林科院中央级公益性科研院所基本科研业务费专项资金(CAFYBB2018ZB009)

作者简介:薛兴颖(1994-),女,硕士,研究实习员,主要从事天然产物的研究与开发,2271015337@qq.com;王成章(1966-),男,博士,研究员,博士生导师,主要从事天然产物研究与利用,通讯联系人,wangczhs@sina.com。

没食子酸与漆酚通过酶催化反应得到改性漆酚聚合物,分子间交联密度大大提高,使得涂膜物理机械及耐紫外线性能得到改善,但是高交联密度也导致涂膜柔韧性、耐冲击力较差<sup>[8-9]</sup>。

生漆聚合物通过共混聚合桐油、植物蜡等能够显著改变涂膜的理化性能。如将聚合桐油与改性生漆聚合物直接混合可以改善涂膜柔韧性、耐冲击力,同时也能够增加涂膜的光亮度以及涂膜厚度<sup>[10-11]</sup>。精制漆蜡作为性能优异的天然生物蜡,含有独特二元脂肪酸结构,其在性能上具有一般植物蜡所没有的细腻质地和黏韧性<sup>[12]</sup>。将精制漆蜡加入到漆酚基多组分涂膜中,一方面使涂膜表面硬度适中,手感滑爽舒适;另一方面,增强涂膜的疏水性,有效防止水份渗透,使得涂膜具备一定抗污防水能力<sup>[13]</sup>。

笔者重点研究漆酚与没食子酸发生催化交联反应,合成一种漆酚/没食子酸聚合物(UG),初步对其共聚机理进行探究。然后将UG聚合物与聚合桐油、漆蜡、催干剂、松节油等共混,得到均匀稳定的UG多组分涂膜,并对其理化性能进行表征。

## 1 主要材料与仪器

### 1.1 主要材料

漆酚(95%),采用溶剂法从2019年采集的湖北恩施坝漆中提取;聚合桐油、精制漆蜡,均由中国林业科学研究院林产化学工业研究所提供;辣根过氧化物(HRP),酶活力为330 U/mg,上海雪满生物科技有限公司生产;高效催干剂(CQ-150B),川剑化工有限公司生产;没食子酸、质量分数为30%过氧化氢等,均为AR级,阿拉丁试剂有限公司生产。

### 1.2 测试仪器

红外分析仪,Nicolet IS10型,美国Perkin Elmer公司生产;样品溶于DMSO-d<sub>6</sub>,<sup>1</sup>H和<sup>13</sup>C检测采用Bruker 400 MHz核磁共振谱仪,以TMS为内标物;QHJ型涂膜铅笔划痕硬度仪;QCJ型涂膜冲击仪;QTX-漆膜柔韧性测试仪;QFZ型漆膜附着力测试仪;接触角测试仪,DSA100型,德国Kruss公司生产;QZX-60A型镜向光泽计;UVA-340紫外老化灯管;热重(TG)分析仪,409PC型,德国斯派克公司生产。

## 2 实验方法

### 2.1 漆酚基多组分涂膜的制备

#### 2.1.1 UG的制备<sup>[14]</sup>

将URU(310 g,1 mol)和GA(170 g,1 mol)溶于

2 L乙醇中,35℃搅拌,加入浓盐酸(0.1 mol),通氮气15 min以除去溶液中的溶解氧;继续在混合物中加入HRP(5 g),滴加5 mL H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>(30%),控制滴加时间为1.5 h,加完后恒温反应4 h。减压浓缩乙醇洗涤数次后的产物即为UG聚合物。

#### 2.1.2 UG/聚合桐油混合涂膜的制备

按比例将UG加入到烧杯中,加热至120℃,机械搅拌混合均匀,保持该温度,再加入一定量的聚合桐油,溶解搅拌15 min。待体系降温至100℃,加入质量分数为30%松节油作溶剂,充分混合均匀后,冷却至室温,再将高效催干剂加入混合物中,搅拌均匀得到产品,物料聚合桐油与UG的质量比分别为10:0、8:2、6:4、4:6、2:8、0:10。考察聚合桐油添加量对涂膜性能的影响。

#### 2.1.3 UG多组分涂膜的制备

将制备得到的UG/聚合桐油多组分涂膜[m(UG):m(聚合桐油)=6:4]加热至70℃,加入精制漆蜡搅拌30 min,充分混合均匀后,冷却至室温。漆蜡质量为多组分涂膜总质量的1%、2%、3%、4%。分别考察精制漆蜡质量分数对涂膜性能的影响。

## 2.2 性能测试

### 2.2.1 结构表征

采用KBr压片法并通过FT-IR测定涂膜的红外光谱;以DMSO-d<sub>6</sub>为溶剂,TMS为内标,利用核磁共振仪对涂膜进行表征。

### 2.2.2 聚合桐油与UG不同比对涂膜性能的影响

制备6种含有不同聚合桐油与UG的质量比的UG/聚合桐油混合涂膜液样品,取聚合桐油与UG的质量比分别为0:10、2:8、4:6、6:4、8:2、10:0以及天然生漆这7种样品,考察漆酚改性与聚合桐油与UG不同质量比对涂膜性能的影响。

涂膜物理力学性能测试:根据国标GB/T 1728—1979、GB/T 6739—2006、GB/T 1731—1993、GB/T 1732—1993、GB/T 1720—1979分别对涂膜的表干、硬度、柔韧性、抗冲击性、附着力进行测试。

木材表面涂饰:将木材表面用100#~180#砂纸打磨至光滑并保证打磨时用力均衡、板材平整,打磨完后除尘。然后用无纤布分2次沿木材纹理方向擦涂到基材上,控制涂布量在0.31 g,最后置于空气中晾干,观察涂饰效果。

### 2.2.3 UG/聚合桐油混合涂膜热稳定性分析

取聚合桐油与UG质量比分别为4:6、0:10制得的2种混合涂膜液,分别命名为样品1与样品2。

分别将 2 个样涂刷干燥固化后取样研碎进行 TG-DTA 热分析仪测试,测试条件:氮气气氛,流量为 50 mL/min,升温范围为 38 ~ 600°C,升温速度为 10°C/min,样品质量为 4.5 mg。

#### 2.2.4 UG/聚合桐油混合涂膜抗紫外线测试

取样品 1 与样品 2,待这 2 种多组分涂膜干燥固化后置于波长为 340 nm 的紫外灯下照射,光照强度为 510 mW/cm<sup>2</sup>,辐照距离为 40 cm,每隔一段时间,测试涂膜的光泽度,以此衡量样品的抗紫外线性能。实验期间用 3 块涂层样板作为平行样板。

#### 2.2.5 精制漆蜡质量分数对涂膜性能的影响

制备 UG 多组分涂膜,待涂膜实干后考察不同精制漆蜡质量分数对其硬度的影响,并用手背触摸涂膜上的润滑感觉来判断手感。在 48 h 后观察该涂膜液的稳定性。

利用接触角仪测定 UG 涂膜、UG/聚合桐油 [ $m(\text{UG}):m(\text{聚合桐油}) = 6:4$ ]、UG 多组分涂膜 [ $m(\text{UG}):m(\text{聚合桐油}) = 6:4$ ,漆蜡质量分数为 2%] 3 个样品涂膜的接触角,考察涂膜的疏水性,从而优选涂膜防水渗透能力及抗污性能最佳配方;每个样品取 3 个不同的位置进行测试,取平均值。

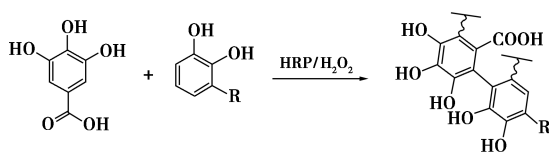
#### 2.2.6 UG 多组分涂膜耐化学性能测试

通过最佳配方即 20 g 聚合桐油、30 g UG、1.5 g 漆蜡、0.5 g 催干剂、25 g 松节油制备多组分涂膜,将其涂覆在马口铁上,待其干燥固化后,分别于水中浸泡 96 h 及 5% NaCl 溶液、5% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液和 5% NaOH 溶液中各浸泡 48 h,考察涂膜的耐化学介质性能。

## 3 结果与讨论

### 3.1 漆酚/没食子酸聚合物(UG)化学结构表征

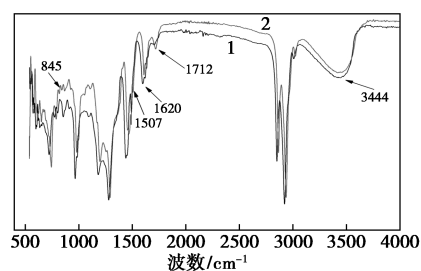
参考前期研究结果可知<sup>[8-9,14]</sup>,漆酚和没食子酸间发生了自由基共聚反应,聚合物 UG 的制备过程如图 1 所示。漆酚自聚物及 UG 聚合物的红外光谱如图 2 所示,UG 聚合物 <sup>1</sup>H 和 <sup>13</sup>CNMR 谱图如图 3 所示。



R 为漆酚 C15 侧链

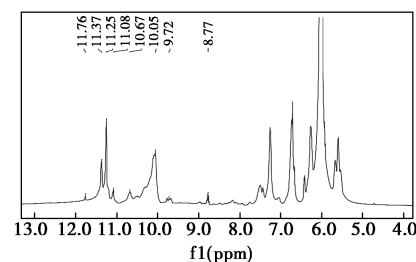
图 1 聚合物 UG 的制备

由图 2 中可以看出,由于 URU 与 GU 的结构相似,谱线形状变化不大。UG 聚合物在 1 620 cm<sup>-1</sup>处

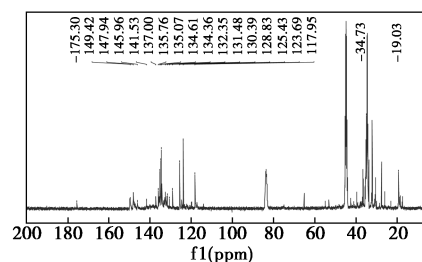


1—漆酚;2—聚合物 UG

图 2 漆酚与聚合物 UG 的 IR 图



(a) <sup>1</sup>H 谱图



(b) <sup>13</sup>CNMR 图

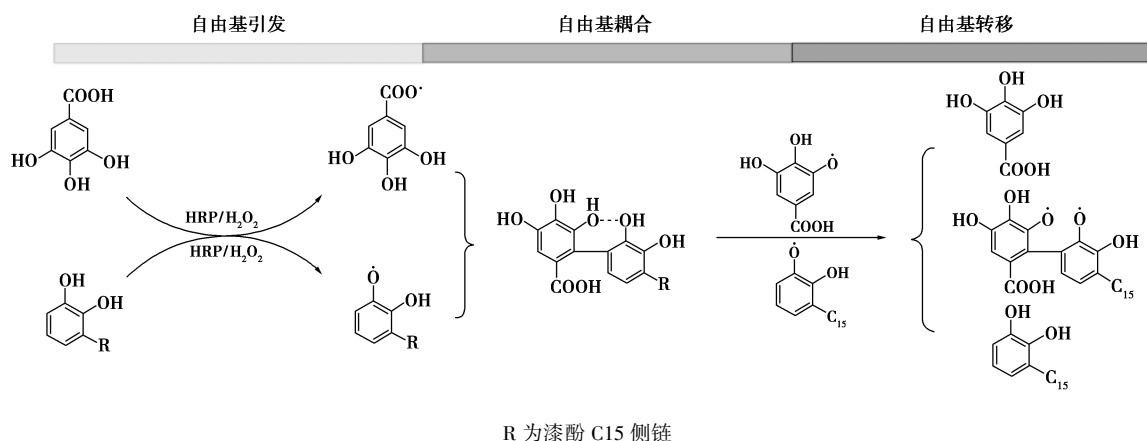
图 3 UG 聚合物 <sup>1</sup>H 和 <sup>13</sup>CNMR 图

出现漆酚不饱和侧链双键的特征吸收峰,在 3 444 cm<sup>-1</sup>处出现酚羟基的氢氧伸缩振动吸收峰,在 1 712 cm<sup>-1</sup>处出现羧酸根 C=O 伸缩振动吸收峰,1 507 cm<sup>-1</sup>处出现羧酸根 O—H 变形振动吸收峰,可见产物中含有大量的羟基和羧基。1 600 ~ 1 400 cm<sup>-1</sup>处苯环中的骨架振动吸收峰减弱,650 ~ 900 cm<sup>-1</sup>归因于芳环 C—H 的面外弯曲振动,其中 845 cm<sup>-1</sup>吸收峰对应着苯环上孤立 H 的面外变形振动峰。表明 URU 与 UG 之间产生共聚反应,形成碳—碳相连的目标产物。此外,由图 3 中可以看出,UG 聚合物的核磁共振也显示存在多种化学位移的酚羟基 NMR: <sup>1</sup>HNMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>),  $\delta$ : 11.76 (—COOH), 11.37, 11.25, 11.08, 10.67, 10.05, 9.72, 8.77。 <sup>13</sup>CNMR (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>),  $\delta$ : 175.30 (Ar—COOH), 149.42, 147.94, 145.96, 141.53, 137.00, 135.76, 135.07, 134.61, 134.36, 132.35, 131.48, 130.39, 128.83, 125.43, 123.69, 117.95, 34.73 (—CH—), 19.03 (—CH<sub>3</sub>)。

### 3.2 漆酚/没食子酸聚合物(UG)共聚反应机理

HRP/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 催化 URU 和 GA 共聚反应机理如图 4 所示,反应经历了自由基引发、自由基耦合和自由基转移 3 个阶段。在 HRP/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 催化下,其聚合

机理是一个偶合-引发的过程,引发 URU 与 GA 形成自由基,自由基偶合形成二聚体,单体自由基和二聚体之间发生传递形成二聚体自由基,如此不断进行使聚合物链增长。



R 为漆酚 C15 侧链

图 4 共聚反应机理

### 3.3 聚合桐油与 UG 不同质量比对涂膜性能的影响

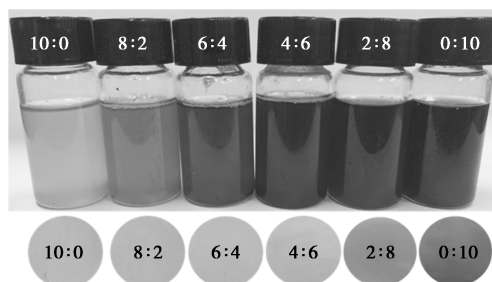
聚合桐油与 UG 质量比对涂膜性能的影响如表 1 所示。由表 1 可知,经过没食子酸改性后的 UG 涂膜(聚合桐油与 UG 质量比为 0:10)与天然生漆物理机械性能对比发现 UG 涂膜表干时间缩短约至原来三分之一,硬度提升至 4 H,耐冲击性和柔韧性以及附着力都略有提高,UG 涂膜性能优于天然生漆涂料。这是由于漆酚经没食子酸改性后交联密度增加,聚合物中引入了大量的苯环刚性结构且其在固化成膜过程中不饱和侧链不断氧化交联聚合,形成更加稳定的互穿网络聚合物,但是其柔韧性和耐冲击性能仍然较差<sup>[15]</sup>。

表 1 聚合桐油与 UG 不同质量比对涂膜性能的影响

聚合桐油与 UG 质量比	涂膜性能				
	表干时间/h	铅笔硬度	耐冲击性/(kg·cm <sup>-1</sup> )	柔韧/mm	附着力/级
0:10	3.25	4H	22	8	4
2:8	2.00	3H	40	2	1
4:6	1.20	2H	50	1	1
6:4	1.15	H	50	1	1
8:2	1.10	HB	48	1	1
10:0	0.87	B	48	1	1
天然生漆	12.00	3H	20	10	5

通过加入具有柔性长链结构的聚合桐油,一方面可以明显提高涂膜的耐冲击性和柔韧性、加快表干速度;另一方面还可通过适当降低生漆的使用量,调节漆液外观颜色,减少生产成本。UG/聚合桐油

混合涂膜涂饰前后效果如图 5 所示。由表 1 及图 5 可以看出,UG 与聚合桐油质量比对涂膜的外观颜色以及涂膜物理机械性能影响十分明显。由表 1 可知,当聚合桐油与 UG 的质量比为 4:6 时,涂膜表干时间为 1.2 h,耐冲击性为 50 kg/cm,柔韧性为 1 mm,附着力达到一级,硬度达到 2 H,涂膜达到的最佳性能。由图 5 中可以看出,随着 UG 与聚合桐油质量比的变化,其混合物的外观颜色逐渐加深,成膜后颜色也由淡黄色逐渐变成深棕色。在该质量比下,涂膜液在木材上的成膜颜色较浅,黏度适中,能



(a) 涂膜液的外观及在透明玻璃板上的涂膜颜色



(b) 涂饰前 (c) 涂饰后  
(聚合桐油与 UG 质量比为 4:6)

图 5 UG/聚合桐油混合涂膜涂饰前后效果

很好地渗透到木材孔隙中,固化后和木材形成物理结合,体现出木材天然纹理和质感。

### 3.4 UG/聚合桐油混合膜热稳定性分析

UG/聚合桐油混合涂膜样品的热重分析结果如图 6 所示。

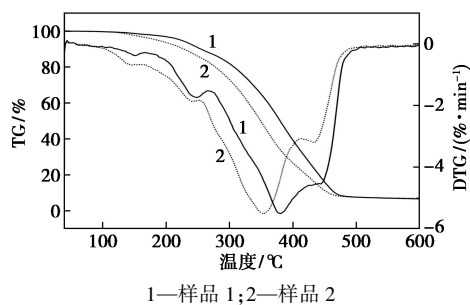


图 6 2 种样品的热重分析曲线

由图 6 中可以看出,样品均在 120~600℃ 之间出现失重现象,质量随温度的升高不断减少,且样品 2 比样品 1 的失重速率快。DTG 曲线表明,2 种涂膜在 150℃ 均开始出现明显失重,在 120~300℃,聚合桐油中的部分三甘油酯开始分解;在 300~500℃,主要成膜物质 UG 聚合物开始大量热分解,此时出现最大失重峰。TG 曲线表明,当样品失重 10% 时,样品 1 与样品 2 所对应的加热温度分别为 253、223℃。在温度分别 381℃ 和 354℃ 时,样品 1 和样品 2 的热降解速率分别为 -5.42、-5.52%/min,此时样品出现最大失重,分别为 49.3%、52.5%。当温度达到 600℃,样品 1 的残余量为 6.93%,样品 2 的残余量为 6.63%。由此可见聚合桐油与 UG 混合涂膜(质量比 4:6)比单独 UG 样品的热稳定性强。这是由于混合涂膜中聚合桐油与漆酚/没食子酸聚合物之间交联反应生成耐热性更高的物质,各基团断裂过程中需要更高的能量,因此该混合涂膜拥有相对较高的热稳定性<sup>[10-11,15]</sup>。

### 3.5 UG/聚合桐油混合涂膜抗紫外线测试

多组分涂膜失光率与光照时间的关系曲线如图 7 所示。

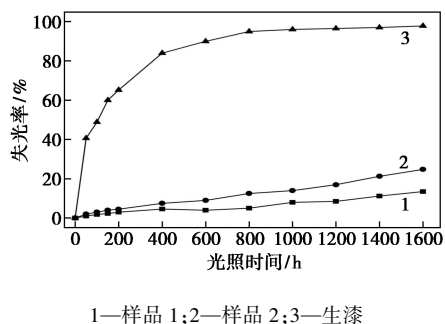


图 7 多组分涂膜失光率与光照时间的关系曲线

从图 7 中可以看出,样品 1 与样品 2 较天然生漆都具有较好的耐紫外线性能。经过 600 h 的紫外线照射后,样品 1 与样品 2 的失光率分别为 3.98%、9.23%;经过 1 000 h 的紫外线照射后,样品 1 与样品 2 的失光率分别为 8.12%、14.46%;经过 1 600 h 的紫外线照射后,样品 1 与样品 2 的失光率分别为 13.51%、24.82%。同时在试验过程中样品 1 与样品 2 都未发现涂膜剥落、开裂和分化等涂膜老化现象。天然生漆涂膜经过紫外线照射 150 h 时,失光率就已经达到了 60.45%;紫外线照射 600 h 后,失光率达到 90.26%,涂膜基本完全失光。由此可见,经没食子酸改性的 UG 聚合物改变生漆的结构体系大大提高了抗紫外线能力,而聚合桐油的加入使得 UG/聚合桐油混合涂膜比单独 UG 样品涂膜抗紫外线能力更强。这是由于在紫外光照射下,漆酚改性化合物 UG 结构中芳环和不饱和侧链容易吸收辐射的能量而被破坏,致使高分子链发生断裂,而聚合桐油经过高温聚合后,不饱和度降低,分子链间发生反应缠结,形成稳定的网状结构,对 UG 结构起到保护作用,从而减少了紫外线对涂膜的破坏<sup>[16]</sup>。

### 3.6 精制漆蜡质量分数对涂膜性能的影响

漆蜡熔点低、质地较软可以改善涂膜的柔软度,使涂膜手感滑爽舒适,提升涂膜的实用性<sup>[17]</sup>。不同漆蜡质量分数下该涂膜液是否有蜡析出以及成膜后的铅笔硬度、手感如表 2 所示。由表 2 中可以看出,当精制漆蜡质量分数为 2% 时,涂膜硬度达到 1.5 H,涂膜手感滑爽,涂膜液无沉淀稳定性较好。

表 2 漆蜡质量分数对涂膜的影响

漆蜡质量分数/%	硬度	涂膜手感	稳定性(静置 2 d)
1	2H	无明显改观	无沉淀
2	1.5H	舒适滑腻	无沉淀
3	H	舒适滑腻	有少量沉淀
4	H	舒适滑腻	有少量沉淀

由于 UG 多组分涂膜中主要成膜物质漆酚/没食子酸聚合物含有大量亲水性羟基,使得涂膜呈现亲水性。精制漆蜡本身具有一定的拒水性,渗透进入木材管孔内部的蜡组分能够减少木材的吸湿和解吸,在多组分涂膜中添加漆蜡可以大大提高木材的疏水性<sup>[13]</sup>。涂膜接触角测试结果如图 8 所示。UG 涂膜与 UG/聚合桐油涂膜的接触角分别为 85.5° 和 87.8°,加入具有疏水性长链的聚合桐油稍稍增加了涂膜的疏水性,但是并没有改变涂膜的亲水特性。UG 多组分涂膜接触角为 102.5°,表明精制漆蜡的加入确实可以明显改变涂膜的疏水性能。

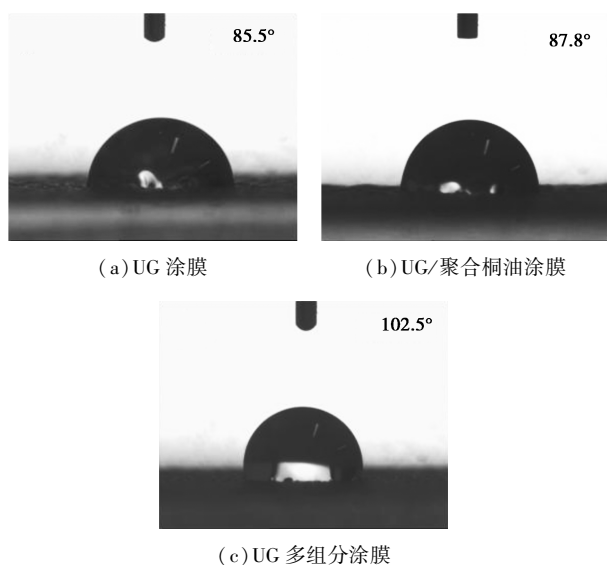


图8 水滴在涂膜样品上的形貌及接触角

### 3.7 UG 多组分涂膜耐化学性能测试

最佳配方下涂膜的耐化学介质性能如表3所示。由表3可看出,最佳配方下涂膜的耐酸、碱、盐性能良好。由于UG聚合物中带有酚羟基,具有一定的酸性,故UG涂膜抗碱能力不强。UG多组分涂膜由于UG自身聚合以及与聚合桐油分子间缠连交联成膜,使得该体系网络结构更加致密,另外,精制漆蜡中含有大量的脂肪酸,他的加入也提高了涂膜抗碱能力,所以得到的涂膜具有优良的耐化学介质性能<sup>[15,18]</sup>。

表3 最佳配方涂膜的耐化学介质性能

化学介质	UG涂膜	UG多组分涂膜
耐水性(三级水,96 h)	+	+
耐盐水性(5% NaCl,48 h)	+	+
耐酸性(5% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ,48 h)	+	+
耐碱性(5% NaOH,48 h)	-	+

注:“+”表示涂膜未出现变色、起皱或龟裂;“-”表示涂膜出现起皱、变色、龟裂、溶解或溶液变浑浊。

## 4 结论

(1)以HRP/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>为催化体系,制备出没食子酸(GA)与漆酚(URU)共聚物,通过用FT-IR、NMR表征了产物的结构,初步提出URU和GA自由基共聚机理。经没食子酸改性得到UG聚合物涂膜比天然生漆涂膜具有更好的物理机械性能以及抗紫外性能。

(2)在聚合桐油与UG聚合物的复配使用中发现,当其质量比为4:6时,涂膜铅笔硬度可达2H、表

干时间为1.2h、耐冲击性为50kg/cm、柔韧性和附着力均达到一级,此时涂膜综合性能最佳。热重及抗紫外线性测试表明,漆酚/没食子酸聚合物UG与聚合桐油复配涂膜较单一UG样品具有更优异的热稳定性和抗紫外线能力。

(3)UG/聚合桐油混合涂膜中加入质量分数为2%的漆蜡使涂膜手感倍增,涂膜疏水性大大提高。此外经过耐化学介质性能测试表明,该涂膜具有优良的耐水、耐盐、耐酸、耐碱的能力。UG多组分涂膜具有优良的涂膜性能,具有实际应用的潜能。

## 参考文献

- [1] Lu R, Yoshida T, Miyakoshi T. Oriental lacquer: A natural polymer [J]. *Polymer Reviews*, 2013, 53: 153-191.
- [2] Yang J H, Deng J P, Zhu J F, et al. Lacquer sap with reactive maleic hemiester surfactant modified phase interface and its properties [J]. *Progress in Organic Coatings*, 2015, 87: 138-145.
- [3] 陈博, 杜予民, 杨建红, 等. 漆酚缩醛环氧清漆/纳米TiO<sub>2</sub>新型复合涂料的制备及性能[J]. *武汉大学学报(理学版)*, 2005, 4: 49-52.
- [4] 崔玉龙. 漆酚基苯并噁嗪的制备及性能研究[D]. 福州: 福建师范大学, 2014.
- [5] 徐艳莲, 胡炳环, 林金火, 等. 漆酚钛聚合物/蒙脱土纳米复合材料的制备、结构与性能[J]. *高分子学报*, 2005, 6: 825-828.
- [6] 孔振武, 黄焕, 尤志良, 等. 没食子酸合成多酚型环氧树脂的研究[J]. *林产化学与工业*, 2005, 25(1): 33-36.
- [7] 侯桂香, 谢建强, 李婷婷, 等. 生物基没食子酸环氧树脂/氧化石墨烯纳米复合材料的制备及性能[J]. *高分子材料科学与工程*, 2020, 7: 159-163.
- [8] Yang Jianhong, Deng Jianping, Zhu Jianfeng, et al. Thermal polymerization of lacquer sap and its effects on the properties of lacquer film [J]. *Progress in Organic Coatings*, 2016, 94: 41-48.
- [9] Xia Jianrong, Xu Yanlian, Lin Jinhua. UV-induced polymerization of urushiol. II: Effects of hydrogenation degree of urushiol on surface morphology [J]. *Progress in Organic Coatings*, 2010, 67(3): 365-369.
- [10] 鲁黎, 杨柳, 杨志斌, 等. 聚合桐油—天然生漆改性涂料及其性能的研究[J]. *湖北林业科技*, 2014, 43(3): 26-29.
- [11] 蒲侠, 张兴华, 童速玲, 等. 桐油改性的研究进展及应用前景[J]. *林产化工通讯*, 2003, 6: 41-46.
- [12] 王成章. 漆仔漆蜡(油)的化学组成和开发前景[J]. *林业科技通讯*, 2000, 9: 5-6.
- [13] 赵畅, 黄艳辉, 卿兰庭. 木蜡油及其在木质家具中的应用进展[J]. *林产工业*, 2016, 43(10): 11-14.
- [14] Bai Weibin, Cai Lifang, Zhuo Dongxian, et al. Resurrection of dead lacquer-Cupric potassium chloride dihydrate (K<sub>2</sub>CuCl<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O) used as the mimic laccase [J]. *Progress in Organic Coatings*, 2014, 77(2): 431-438.
- [15] 万长鑫, 肖邵博, 黄琼涛, 等. 改性天然生漆复合涂料的制备与性能研究[J]. *林产工业*, 2016, (3): 24-28.
- [16] 赵晓明. 桐油的化学改性及其在环氧树脂中的应用[D]. 天津: 天津大学, 2014.
- [17] 周克孝, 黄丽珍, 胡孝忠. 木蜡(漆脂)的性能和应用[J]. *丝绸*, 1978, (7): 18-19.
- [18] 李士兵, 柳娜, 康金双, 等. 新型环保木蜡油合成工艺研究[J]. *当代化工*, 2012, 41(12): 1315-1316. ■