

无溶剂漆酚糠醛环氧带锈涂料的制备及性能研究

朱飞¹, 魏铭^{1*}, 夏雪¹, 王旭¹, 廖虎¹, 赵晓乐²

(1. 武汉理工大学化学化工与生命科学学院, 湖北 武汉 430000;

2. 武汉市国漆有限公司, 湖北 武汉 430000)

摘要:以漆酚糠醛改性环氧树脂为主要成膜物质, 引入一种新型没食子酸酯转锈剂, 选择合适的颜填料和助剂, 制备了一种能够在含有少量锈层的钢铁上使用的无溶剂带锈涂料。通过力学性能测试、红外光谱分析 (FT-IR)、扫描电镜 (SEM)、X 射线粉末衍射分析 (XRD)、X 射线光电子能谱分析 (XPS) 及电化学交流阻抗表征涂层与锈层作用结果及其防腐性能。结果显示, 涂层与铁锈能够有效作用, 涂膜附着力 1 级, 耐冲击 50 cm, 柔韧性 1 mm, 硬度 3 H, 阻抗模数达 $4 \times 10^9 \Omega \cdot \text{cm}^2$, 涂膜表面平整、结构紧密, 可以有效阻止锈蚀, 涂层成膜性能良好, 具有较好的环保和防腐效果。

关键词:带锈涂料; 无溶剂; 漆酚; 环氧树脂; 没食子酸

中图分类号: TQ630.7

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2025)S1-0220-05

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2025.S1.041

Preparation and properties study of solvent-free urushiol-furfural epoxy rusty coatings

ZHU Fei¹, WEI Ming^{1*}, XIA Xue¹, WANG Xu¹, LIAO Hu¹, ZHAO Xiao-le²

(1. School of Chemistry, Chemical Engineering and Life Sciences, Wuhan University of Technology,

Wuhan 430000, China; 2. Wuhan Guoqi Co., Ltd., Wuhan 430000, China)

Abstract: A kind of solvent-free rusty coatings, which can be applied on the steel containing a small amount of rust layer, is prepared through using urushiol-furfural modified epoxy resin as main film forming material, taking a new-type gallate as rust transfer agent, and adding suitable fillers and additives. The action effects between the coating and the rust layer, as well as the anticorrosive properties of the coatings are characterized by means of mechanical property testing, infrared spectroscopy (FT-IR), scanning electron microscopy (SEM), X-ray powder diffraction (XRD), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and electrochemical impedance. The results show that the coating can effectively act with rust, the coating adhesion is 1 level, the impact resistance is 50 cm, the flexibility is 1 mm, the hardness is 3 H, the impedance modulus is $4 \times 10^9 \Omega \cdot \text{cm}^2$, the coating surface is flat and the structure is tight, which can effectively prevent rust. The coating film shows excellent film forming performance, and has good environmental protection and anti-corrosion effect.

Key words: rusty coatings; solvent-free; urushiol; epoxy resin; gallic acid

金属设备、设施的腐蚀给各国经济造成了巨大的损失^[1-3]。为防止金属腐蚀, 涂覆涂层可以说是一种成本低、简单而有效的方法^[4-6]。值得注意的是, 钢材表面状况对涂层寿命有很大的影响, 需要对其进行表面处理, 除锈等级需达到 Sa2.5 级。然而, 对于船舶液舱、大型钢结构、海洋工程以及石油储罐等进行维修时, 难以采用现代的除锈方法, 手工除锈又达不到设计要求^[7-10]。带锈涂料应运而生, 该涂料可以免去前处理, 不仅节省了人力财力, 又能够减少环境污染。

徐浩等^[11]制备了一种植酸基表面耐腐蚀环氧涂料, 在带锈碳钢表面复合镀层的低频阻抗模量可达 $10^8 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 数量级。张芷豪等^[12]制备了一款涂料

能够在高铬钢设备维护时进行带油带锈涂装, 该涂层耐蚀性能、耐酸、碱、盐性能俱好。郭小平等^[13]引入植酸与锈层反应, 使锈层发生溶解和转化; 以石墨烯有效提高环氧耐腐蚀涂层的致密性和防护性能, 制备了一种石墨烯改性环氧表面耐腐蚀涂层。史美慧等^[14]制备的涂料具有较好的流动性和润湿性, 在低表面处理基材上即可使用, 成膜后涂层的防腐性能优异。贾璐路等^[15]以没食子酸及磷酸组成的复合酸为锈层转化剂制备了环氧基带锈涂料。近年来, 环保呼声日益高涨, 虽然前文学者们研制的带锈涂料性能优异, 但从环保方面考虑, 开发固含量 95% 以上无溶剂的带锈涂料无疑是最佳选择。

本研究通过用漆酚糠醛对环氧树脂 (EP) 进行

收稿日期: 2025-01-09; 修回日期: 2025-03-07

作者简介: 朱飞 (1998-), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为生物基功能涂料, 1101703945@qq.com; 魏铭 (1965-), 男, 学士, 副教授, 主要研究方向为涂料与涂装技术, 通讯联系人, 1760777241@qq.com。

改性,增大了涂层的交联密度,使得涂层的致密性和防腐性能得以提高;通过研究漆酚糠醛和锈转化剂的引入及对涂料的影响,对比改性前后涂层的力学性能和耐腐蚀性,制得一种能够在含有少量锈层的钢铁表面上使用的环保型无溶剂带锈涂料。

1 实验部分

1.1 原料

漆酚二甲苯溶液,漆酚含量40%,工业级,武汉市国漆有限公司生产;糠醛、磷酸锌,化学纯,上海阿拉丁生化科技股份有限公司生产;环氧树脂(E51),工业级,巴陵石化公司生产;*N,N*-二甲基苄胺,工业级,济宁利多化工有限公司生产;腰果酚缩水甘油醚,工业级,武汉曙尔生物科技有限公司生产;环氧固化剂(P-1134),工业级,徐州熠辉扬新材料有限公司生产;氨水、硅烷偶联剂KH-550、没食子酸,化学纯,国药集团化学试剂有限公司生产;氧化铁红、云母氧化铁、三聚磷酸铝、滑石粉,工业级,河南泰和汇金粉体科技有限公司生产。

1.2 仪器与设备

岛津制作所生产的IRTracer 100傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR);天津材料试验机厂生产的QFZ-II漆膜附着力试验仪、QTX-1漆膜弯曲实验器、QCJ漆膜冲击器、QHJ涂膜铅笔硬度划痕硬度仪;国仪量子技术(合肥)股份有限公司生产的Sigma360冷场发射扫描电镜(SEM);布鲁克公司生产的D8 Advance X射线粉末衍射分析(XRD);赛默飞世尔科技公司生产的K-AlphaX射线光电子能谱仪(XPS);武汉科斯特仪器股份有限公司生产的CS2350电化学工作站。

1.3 没食子酸酯转锈剂的制备

将没食子酸、腰果酚缩水甘油醚依次加入到250 mL三颈烧瓶中,充分搅拌,以5°C/10 min的升温速率逐步升温至110°C,加入适量三苯基膦,进行酯化反应直到没食子酸完全溶解约5 h,反应结束后得到没食子酸酯锈转化剂^[16]。

1.4 漆酚糠醛环氧树脂制备

在装有搅拌器、温度计的四颈烧瓶中加入漆酚二甲苯、糠醛、氨水,将温度升高至98°C,在N₂气氛中、200 r/min搅拌速度下保温反应1 h,加入适量E51,将温度升高到140°C,加入催化剂,保温反应50 min,冷却后得到漆酚糠醛环氧树脂(UFEP)。样品以漆酚糠醛的不同添加量,涂层分别命名为5%-UFEP、7.5%-UFEP、10%-UFEP、12.5%-UFEP、

15%-UFEP、17.5%-UFEP。

1.5 带锈涂料及涂膜的制备

带锈涂料A组分的配方见表1,B组分为环氧固化剂。

表1 带锈涂料A组分基础配方

名称	含量/%	名称	含量/%
漆酚糠醛环氧树脂	50~70	滑石粉	2~5
锈转化剂	5~8	消泡剂	0.4~0.8
磷酸锌	1.5~2	流平剂	0.2~0.4
氧化铁红	1.5~2	分散剂	3~5
云母氧化铁	10~12	偶联剂	0.5~1
三聚磷酸铝	1.5~2		

按照表1所示的配方量将锈转化剂、颜填料、分散剂、消泡剂、流平剂、硅烷偶联剂和改性环氧树脂混合后在2 000~4 000 r/min搅拌转速下分散均匀,再研磨至细度≤30 μm得到组分A。将组分A与组分B混合,在1 500~2 500 r/min转速下搅拌分散均匀即得到无溶剂漆酚糠醛环氧带锈涂料。

1.6 性能测试与表征

根据GB/T 1720—2020《漆膜划圈试验》、GB/T 1731—2020《漆膜、腻子膜柔韧性测定法》、GB/T 13452.2—2008《色漆和清漆 漆膜厚度的测定》、GB/T 6739—2006《色漆和清漆铅笔法测定漆膜硬度》、GB/T 20624.2—2006《色漆和清漆快速变形(耐冲击性)试验第2部分:落锤试验(小面积冲头)》对涂膜进行附着力、柔韧性、厚度、硬度和耐冲击性测试;FT-IR分析:对材料进行化学结构表征;SEM分析:观测涂膜的形貌结构;XRD分析:对晶体结构进行表征;XPS分析:分析样品表面的元素组成及变化;电化学阻抗测试:评价涂膜耐腐蚀性能。

2 结果与讨论

2.1 红外光谱分析

EP和UFEP的FT-IR谱图如图1所示。从图1中可以看出,在3 003 cm⁻¹和2 927 cm⁻¹附近的峰出现可能是由于漆酚侧链中分别存在芳香族C—H伸缩和脂肪族C—H伸缩,在2 855 cm⁻¹处观察到的锐带可能是由于亚甲基桥中的C—H结构,表明漆酚与糠醛发生的羟甲基化缩合反应可能形成了亚甲基桥^[17-18]。在1 068 cm⁻¹处为环氧基团特征吸收峰,可以看到在UFEP中该吸收峰明显减弱,这是由于漆酚糠醛与环氧树脂反应消耗了部分环氧基团,

同时在 $1\ 668\ \text{cm}^{-1}$ 处看到漆酚分子中 $\text{C}=\text{C}$ 的特征吸收峰,表明成功制备了漆酚糠醛环氧树脂^[19]。

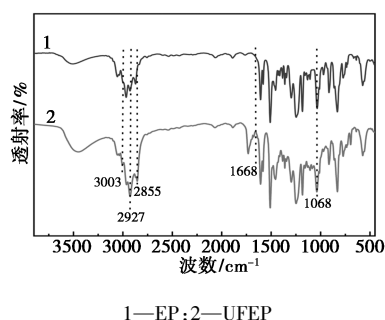


图 1 EP 和 UFEP 红外光谱图

2.2 涂层力学性能分析

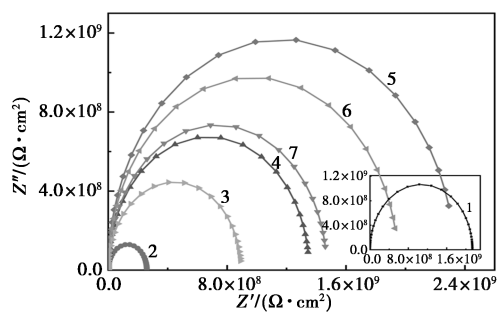
对涂层进行力学性能测试结果如表 2。可以看出所制备的 UFEP 涂层与 EP 涂层相比附着力和硬度都有所提升,但随着漆酚糠醛的引入量不断增加涂层的柔韧性、附着力和耐冲击逐渐降低,这是由于漆酚糠醛添加量增大,与环氧树脂反应导致交联密度不断增大,体系黏度太大;同时漆酚糠醛引入了刚性呋喃环,导致漆膜柔韧性、耐冲击等力学性能下降。经测试,12.5%-UFEP 的涂层力学性能最优。

表 2 EP 和 UFEP 涂层力学性能

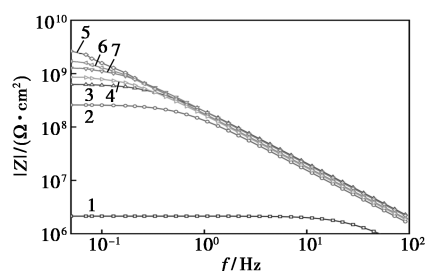
样品	膜厚/ μm	附着力/ 级	硬度/ H	柔韧性/ mm	耐冲/ cm
EP	100	2	1	1	45
5%-UFEP	100	1	1	1	50
7.5%-UFEP	100	1	2	1	50
10%-UFEP	100	1	2	1	50
12.5%-UFEP	100	1	3	1	50
15%-UFEP	100	2	3	2	45
17.5%-UFEP	100	2	3	2	45

2.3 涂层电化学阻抗分析

实验用交流阻抗谱图来评价涂层防腐性能,交流阻抗谱图如图 2 所示。



(a) 不同质量分数 UFEP 涂层的 Nyquist 图



(b) 不同质量分数 UFEP 涂层的 Bode 图

1—EP;2—5%-UFEP;3—7.5%-UFEP;4—10%-UFEP;
5—12.5%-UFEP;6—15%-UFEP;7—17.5%-UFEP

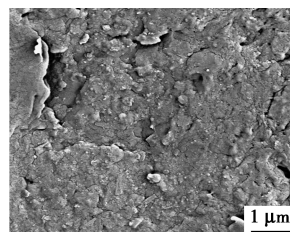
图 2 不同质量分数 UFEP 涂层的阻抗谱图

通常认为 Nyquist 中电容阻抗弧的半径越大,说明涂层的耐腐蚀性能越好^[20-21]。与纯环氧体系相比,漆酚糠醛的引入使得 UFEP 涂层电容阻抗弧的半径增大,其实部阻抗与 EP 涂层实部阻抗值 $2.1 \times 10^{-6}\ \Omega \cdot \text{cm}^2$ 相比,提升了 2~3 个数量级,达到了 $10^8 \sim 10^9$ 数量级,其中 12.5%-UFEP 具有最大的实部阻抗,为 $2.3 \times 10^9\ \Omega \cdot \text{cm}^2$ 。相应的 Bode 图中低频阻抗模量 ($|Z|$) 表示涂层的防护能力。阻抗模量越大,保护性能越好。与纯环氧体系相比,漆酚糠醛的引入使得 UFEP 低频阻抗模量增大,也达到了 $10^8 \sim 10^9$ 数量级。其中,12.5%-UFEP 具有最大的低频阻抗模量,为 $4 \times 10^9\ \Omega \cdot \text{cm}^2$ 。这是由于漆酚糠醛的引入使得涂层的致密性大大提高,从而显著提升了涂层的防腐性能。但随着漆酚糠醛的引入量不断增加,UFEP 涂层的阻抗逐渐减小,这可能是由于添加量增大,与环氧树脂反应导致交联密度不断增高,体系黏度太大,与颜填料发生团聚,使涂层的阻隔能力下降,致使防腐性能略有下降。

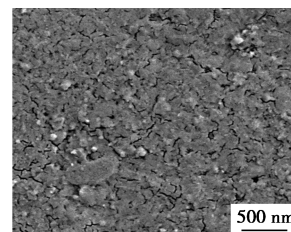
2.4 冷场发射扫描电镜 (SEM) 分析

对生锈钢片用涂层处理前后的表面进行冷场发射扫描电镜分析,结果如图 3 所示。

从图 3(a)可以看出,生锈钢片表面的锈层主要为一些小颗粒和不规则的块状结构,放大后如图 3(b)所示。从图中可以看出这些结构是多孔的,表明锈层含有纤铁矿和针铁矿^[22]。从图 3(c)可以看



(a) 未处理锈蚀钢板表面形貌图($\times 10\ 000$)



(b) 未处理锈蚀钢板表面形貌图($\times 20\ 000$)

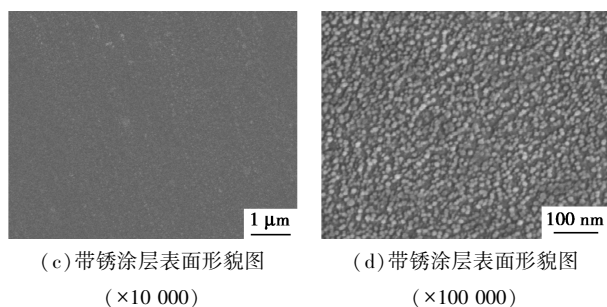


图3 处理前后锈蚀钢板 SEM 图

到带锈涂层面较光滑平整,放大后如图3(d),可以看到粉体分散均匀,没有出现团聚,说明树脂与颜填料相容性较好,涂层表现致密且均一,可有效增强涂层耐腐蚀性。

2.5 X 射线粉末衍射分析(XRD)

经带锈涂料处理前后锈蚀钢板的 XRD 分析结果如图4所示。从图4可以看到处理前在 $2\theta=27^\circ$ 和 $2\theta=36^\circ$ 时,峰的强度较大,表明铁锈中含有大量纤铁矿和针铁矿^[23],与前文扫描电镜分析结果一致。而经涂层处理后峰位都有明显降低,说明带锈涂料与铁锈发生了反应,实现了转化,导致铁锈含量明显减小。

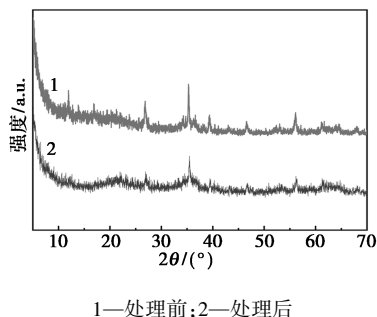
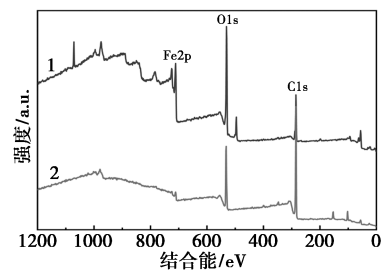


图4 处理前后锈蚀钢板 XRD 谱图

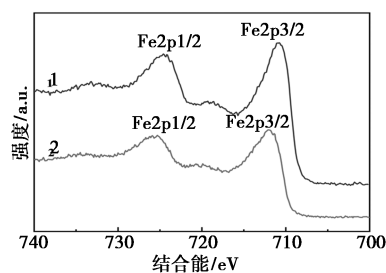
2.6 X 射线光电能谱分析(XPS)

经涂层处理前后锈蚀钢板的 XPS 分析结果如图5所示。可以看出,处理后 Fe2p 的吸收峰相对于处理前明显降低,而 C1s 的吸收峰相对于处理前显著增加。从图5(c)和表3可以看出,处理后的 O 电子结合能从 531.0 eV 增大为 532.3 eV,这表明涂层与铁锈反应生成了 Fe—O—C 键。这是由于 C 的电负性大于 Fe,所以 O 周围的电子密度减小,电子屏蔽效应相应减小,导致 O 的电子结合能增加。从图5(b)可以看出,处理后的铁锈的 Fe2p_{3/2} 从 710.8 eV 增加至 712.1 eV, Fe2p_{1/2} 的结合能从 724.3 eV 增加至 725.5 eV,这表明锈层与涂层作用实现了部分 Fe²⁺ 向 Fe³⁺ 的转变,生成更为稳定的三价铁型络

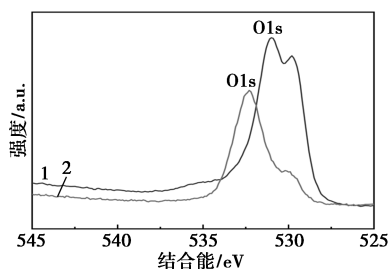
合物^[24-25]。



(a) 全谱



(b) Fe2p



(c) O1s

1—处理前;2—处理后

图5 处理前后锈蚀钢板 XPS 谱图

表3 经涂层处理前后锈蚀钢板表面元素组成及电子结合能

名称	样品	结合能/eV	含量/%
Fe2p	处理前	710.8、724.3	3.58
	处理后	712.1、725.5	1.21
O1s	处理前	531.0	33.25
	处理后	532.3	32.03
C1s	处理前	284.7	63.17
	处理后	284.8	67.76

3 结论

(1) 利用漆酚糠醛对环氧树脂进行改性,赋予其优良的耐腐蚀特性,制备出一种能够在含有少量锈层的基材表面上使用的具有优良力学性能、优异防腐性的环保型无溶剂带锈涂料。

(2) 通过力学性能与电化学阻抗测试确定漆酚糠醛的最佳引入量为 12.5%, 所得涂层附着力 1 级,

耐冲击 50 cm, 柔韧性 1 mm, 硬度 3 H, 实部阻抗 $2.3 \times 10^9 \Omega \cdot \text{cm}^2$, 阻抗模数达 $4 \times 10^9 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 。

(3) 通过红外光谱分析、扫描电镜、X-射线粉末衍射分析、X 射线光电子能谱仪及电化学阻抗测试表征涂层与锈层作用的产物及其防腐性能。经分析, 涂膜表面平整、结构紧密, 各元素的分布及含量发生了明显变化, 能够有效对锈层进行转化, 形成稳定的络合物, 涂层的容抗弧直径变大, 涂层实部阻抗和低频阻抗模量均提升了 2~3 个数量级, 可以有效阻止锈蚀, 涂层成膜性能良好、环保、防腐效果好。

参考文献

- [1] 宋轶涵, 徐大伟, 刘斌. 钢铁低表面处理防腐蚀涂料的研究进展[J]. 涂料工业, 2023, 53(11): 78-88.
- [2] 陈肖寒, 白杨, 王志超, 等. 低表面处理环氧防腐底漆的制备及其耐蚀性研究[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2023, 43(5): 1126-1132.
- [3] 侯保荣. 腐蚀成本与经济发展[J]. 中国科技产业, 2020, 2: 21-22.
- [4] Assad H, Fatma I, Kumar A. An overview of the application of graphene-based materials in anticorrosive coatings [J]. Materials Letters, 2023, 330: 133287.
- [5] Cao Y, Wang J, Chen K, et al. A comparative study of chloride adsorption ability and corrosion protection effect in epoxy coatings of various layered double hydroxides [J]. Coatings, 2022, 12(11): 1631.
- [6] 高学珍, 李柱, 卫琳, 等. 植酸改性水性环氧乳液的制备及其应用研究[J]. 鲁东大学学报(自然科学版), 2024, 40(4): 378-384.
- [7] 李宏远, 韩忠智, 白凤祥, 等. 低表面处理水性丙烯酸涂料技术研究[J]. 涂层与防护, 2024, 45(9): 37-43.
- [8] 黄婷, 张彦, 刘冠宏, 等. 低表面处理涂料用锈转化剂的研究进展[J]. 中国涂料, 2024, 39(4): 28-35, 55.
- [9] 王侨, 郭常青, 邵亚诗, 等. 环保型低表面处理环氧通用底漆的研制及应用[J]. 现代涂料与涂装, 2021, 24(7): 7-9, 16.
- [10] 高新华, 方倩, 杨凯. 高适应性防腐涂料的研制与应用[J]. 化工新型材料, 2015, 43(7): 215-217.
- [11] Xu H, Lu G, Liu S, et al. Anticorrosive properties and rust conversion mechanism of phytic acid-based surface tolerant coating [J]. Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering, 2021, 16(1): e2584.
- [12] 张芷豪, 韩东山, 张爱黎. 高铬钢低表面处理涂料制备研究[J]. 电镀与精饰, 2021, 43(3): 47-51.
- [13] Guo X, Xu H, Pu J, et al. Corrosion performance and rust conversion mechanism of graphene modified epoxy surface tolerant coating [J]. Frontiers in Materials, 2021, 8: 767776.
- [14] 史美慧, 刘宏宇, 吴井龙, 等. 环保型高固含低表面处理容忍性环氧涂层的制备及其性能[J]. 腐蚀与防护, 2023, 44(2): 70-74.
- [15] 贾路路, 裴锋, 田文明, 等. 没食子酸与磷酸复配比例对带锈涂料耐蚀性的影响[J]. 电镀与涂饰, 2023, 42(18): 63-69.
- [16] 李艳华, 刘迎新, 许焯. 新型水性带锈防锈涂料的研究[J]. 涂料工业, 2017, 47(7): 45-50.
- [17] Srivastava R, Srivastava D. Mechanical, chemical, and curing characteristics of cardanol-furfural-based novolac resin for application in green coatings [J]. Journal of Coatings Technology and Research, 2015, 12(2): 303-311.
- [18] 安倩, 吴小雨, 闫保蕊, 等. 无醛腰果酚改性胺环氧树脂固化剂的制备及其固化性能[J]. 热固性树脂, 2023, 38(6): 34-38.
- [19] 乔星明, 魏铭, 刘传奇, 等. 硅/漆酚复合改性无溶剂环氧涂料的制备与性能[J]. 塑料科技, 2022, 50(9): 58-63.
- [20] 李苏睿. 石墨烯/2024Al 基复合材料的制备及性能研究[D]. 南昌: 南昌航空大学, 2022.
- [21] Wu Y, Jiang F, Qiang Y, et al. Synthesizing a novel fluorinated reduced graphene oxide-CeO₂ hybrid nanofiller to achieve highly corrosion protection for waterborne epoxy coatings [J]. Carbon, 2021, 176: 39-51.
- [22] 张国明, 王榕茂, 刘娅. 陶瓷机械转锈剂的研究[J]. 佛山陶瓷, 2012, 22(11): 5-8.
- [23] 张光华, 徐凤. 水性转锈防腐乳液的合成与性能研究[J]. 涂料工业, 2016, 46(11): 51-57.
- [24] 岳华东. 新型转锈剂及水性带锈防锈涂料的制备[D]. 长沙: 湖南大学, 2012.
- [25] 梁根生, 肖雯雯, 牟云飞, 等. 绿色锈转化涂层的制备及其性能评价[J]. 腐蚀与防护, 2020, 41(9): 60-65, 71. ■
- [13] Chang M B, Cheng Y C, Chi K H, et al. Reducing PCDD/F formation by adding sulfur as inhibitor in waste incineration processes [J]. Sci Total Environ, 2006, 366(2): 456-465.
- [14] Jiang S D, Bai Z M, Tang G, et al. Synthesis of mesoporous sili-ca@Co-Al layered double hydroxide spheres; Layer-by-layer method and their effects on the flame retardancy of epoxy resins [J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2014, 6(16): 14076-14086.
- [15] Shao Z B, Cui J, Lin X B, et al. In-situ coprecipitation formed Fe/Zn-layered double hydroxide/ammonium polyphosphate hybrid material for flame retardant epoxy resin via synergistic catalytic charring [J]. Compos Part A-Appl S, 2022, 155: 106841-106851.
- [16] 倪哲明, 夏盛杰, 王力耕, 等. 诺氟沙星插层镁铝水滑石新型药物-无机复合材料的超分子结构、热稳定性和缓释性能[J]. 高

(上接第 219 页)

等学校化学学报, 2007, 28(7): 1214-1219.

- [17] Yin Q, Liu M, Li Y, et al. Computational study of phosphate adsorption on Mg/Ca modified biochar structure in aqueous solution [J]. Chemosphere, 2021, 269: 129374.
- [18] Wang Q, Hare O D. Recent advances in the synthesis and application of layered double hydroxide (LDH) nanosheets [J]. Chem Rev, 2012, 112(7): 4124-4155.
- [19] Nagendra B, Rosely C, Leuteritz A, et al. Polypropylene/layered double hydroxide nanocomposites; Influence of LDH intralayer metal constituents on the properties of polypropylene [J]. ACS Omega, 2017, 2(1): 20-31.
- [20] Missau J, Bertuol D A, Tanabe E H. Highly efficient adsorbent for removal of crystal violet dye from aqueous solution by CaAl/LDH supported on biochar [J]. Appl Clay Sci, 2021, 214: 106297. ■