

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2026.06.022

高剂量电子束辐照下酚醛环氧树脂涂料性能稳定性研究

周春宇^{1,2}, 孙金明², 孙鑫², 张丽慧¹, 苏成坤², 胡克苓², 薄上上³, 马正峰^{1,3}

(1. 中国科学院兰州化学物理研究所, 兰州 730000; 2. 烟台先进材料与绿色制造山东省实验室, 山东烟台 264006;

3. 白银中科绿色材料有限公司, 甘肃白银 730900)

摘要: 采用酸催化缩聚制备线型酚醛预聚体, 再经亲核醚化与环氧闭环反应, 制得酚醛环氧树脂。并将其作为主要成膜物质与溶剂、填料、助剂、固化剂进行复配, 制备具有综合防护性能的耐辐照防护涂层材料。通过核磁共振、红外光谱和热重分析对合成的酚醛环氧树脂进行了表征。使用该树脂制备的涂层未经电子束辐照附着力为 7.97 MPa, 经电子束辐照 1×10^7 Gy 辐照剂量后, 附着力仍可保持在 8 MPa 以上, 表现出卓越的耐辐照稳定性; 涂层在酸、碱、有机溶剂等 7 类化学介质中浸泡 10 d 后, 具有良好的化学介质耐受性, 附着力下降幅度均未高于 22.05%; 涂层经盐雾腐蚀试验、人工老化试验及高温 (120 °C) 试验后, 附着力分别为 5.49、9.12 MPa 和 9.68 MPa, 显示出优异的环境适应性; 耐磨性能测试中, 使用 750 g 橡胶砂轮, 500 转的平均磨损率仅为 0.04%。所开发的酚醛环氧树脂及其涂层具备优异的综合防护性能, 能满足电子束辐照与腐蚀、高温、摩擦等多因素耦合的复杂工况防护要求。

关键词: 酚醛环氧树脂; 防护涂层; 电子束; 耐辐照

中图分类号: TQ630.7+9 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2026)06-0192-08

Performance stability of phenolic epoxy resin coatings under high-dose electron beam irradiation

ZHOU Chunyu^{1,2}, SUN Jinming², SUN Xin², ZHANG Lihui¹, SU Chengkun², HU Keling², BO Shangshang³, MA Zhengfeng^{1,3}

(1. State Key Laboratory of Solid Lubrication, Lanzhou Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000, China;

2. Shandong Laboratory of Advanced Materials and Green Manufacturing at Yantai, Yantai 264006, China;

3. Baiyin Zhongke Green Materials Co., Ltd., Baiyin 730900, China)

Abstract: The linear phenolic prepolymer was synthesized via acid-catalyzed polycondensation, followed by nucleophilic etherification and epoxy cyclization to obtain phenolic epoxy resin. It was used as the main film-forming material and compounded with solvents, fillers, additives, and curing agents to prepare a radiation-resistant protective coating with comprehensive protective performance. The synthesized phenolic epoxy resin was characterized by nuclear magnetic resonance, Fourier transform infrared spectroscopy, and thermogravimetric analysis. The coating based on this resin exhibits an adhesion strength of 7.97 MPa without electron beam irradiation, and after exposing to an electron beam irradiation dose of 1×10^7 Gy, the adhesion strength remains above 8 MPa, demonstrating excellent radiation resistance stability. After soaking in 7 types of chemical media including acids, alkalis, and organic solvents for 10 days, the coating exhibits good chemical resistance, with the adhesion decrease not higher than 22.05%. After salt spray corrosion testing, artificial aging testing, and high-temperature (120 °C) testing, the adhesion strengths of the coating are 5.49, 9.12, 9.68 MPa, respectively, showing excellent environmental adaptability. In the wear resistance test, using a 750 g rubber grinding wheel, the average wear rate is only 20.04% at 500 revolutions. The developed phenolic epoxy resin and its coating possess excellent comprehensive protective properties, meeting the protection requirements in complex working conditions involving multiple factors such as electron beam irradiation, corrosion, high temperature, and friction.

Keywords: phenolic epoxy resin; protective coating; electron beam; radiation-resistant

基金项目: 甘肃省科技重大专项-国际合作领域(24ZDWA003), 甘肃省重大科技专项(22ZD6GA002), 中核集团领创科研项目(CNNC-LCKY-202285), 山东省实验室专项(SYS202203), 先进基础工艺人才项目(MIIT-TYBZ2512170179)

通信作者: 马正峰, 博士, 副研究员, 从事材料表面技术与防护涂层材料研究

收稿日期: 2026-03-27

引用格式: 周春宇, 孙金明, 孙鑫, 等. 高剂量电子束辐照下酚醛环氧树脂涂料性能稳定性研究[J]. 工程塑料应用, 2026, 54(6): 192-199.

ZHOU Chunyu, SUN Jinming, SUN Xin, et al. Performance stability of phenolic epoxy resin coatings under high-dose electron beam irradiation[J]. Engineering Plastics Application, 2026, 54(6): 192-199.

电子束技术是半导体制造、医疗器械消毒及高能物理实验等领域不可或缺的核心手段^[1]。随着电子束功率与能量密度的不断提高,与其直接接触或邻近的材料会遭受显著的辐照损伤。尤其金属表面的聚合物防护涂层在高剂量电子束辐照下,易出现性能衰退,表现为表面开裂、剥落等损伤形式,导致其对金属基底的防护功能丧失,进而严重制约相关设备的长寿命与高可靠性运行^[2-3]。此外,随着电子束技术在辐射诱导、灭菌等领域的应用不断拓展,材料常需在高温、高湿、腐蚀等苛刻环境下服役,这对涂层的综合防护性能提出了更高要求^[4-5]。因此,开发兼具优异力学性能、热稳定性与卓越耐辐照特性的涂层用聚合物材料,已成为耐辐照防护涂层领域的重要研究方向。

作为涂层基础材料的聚合物在电子束辐照下易发生交联、分子链断裂等现象,是造成涂层结构完整性破坏、附着力下降的主要原因,进而严重影响其防护性能。因此,开发具有优异耐辐照性能的特种防护涂层用聚合物材料,对保障辐照环境下设备的安全稳定运行具有重要意义。研究表明,具备高耐辐照性能的聚合物材料通常具有高键能化学结构、三维拓扑限域效应及 π 电子共轭等特征。因此,研究多集中于分子结构本身具有较高本征稳定性的树脂体系^[6]。酚醛环氧树脂因其分子骨架富含刚性苯环和密集的可交联环氧官能团,表现出高热变形温度与高玻璃化转变温度,其致密结构赋予涂层高硬度、优异的抗压与抗弯性能^[7]。同时,高度芳构化的共轭体系可通过 π 电子离域高效耗散辐照能量,稳定C—C键并抑制链断裂;此外,丰富的酚羟基还可淬灭自由基,进一步提升辐照稳定性^[8]。高活性的环氧基与羟基等极性基团提供了强附着力,高交联密度则抑制分子链段运动,不仅增强了材料耐酸、碱及有机溶剂的能力^[9],也减少了辐照产生的自由基迁移与聚集。基于上述综合性能,酚醛环氧树脂已成为耐辐照防护涂层中优选的高分子成膜材料^[10]。

然而,目前国内外关于酚醛环氧树脂的辐照性能研究虽有少量报道。如Kishi等^[7]评估了酚醛环氧聚合物在1 000 kGy γ 射线辐照下的耐受性;苗颖慧^[11]则针对酚醛环氧复合体系的耐电子束辐照性能开展了相关研究。但是尚未见将其作为涂料成膜物质,系统开展电子束辐照下涂层附着力、耐介质、环境适应性等综合防护性能的系统性研究。本研

究首先采用酸催化法,使苯酚与甲醛反应合成端基规整的线性酚醛预聚体;继而通过环氧氯丙烷亲核醚化接枝技术实现酚羟基的 β -环氧丙基化改性;最后经强碱闭环反应,制备酚醛环氧基聚合物材料。将该聚合物作为成膜物质,以酚醛胺为固化剂,制备具有优异耐辐照性能与良好综合性能的特种防护涂层。系统评价涂层的力学性能、耐辐照性能、环境适应性及耐化学介质性等关键性能,以验证其在严苛辐照环境下的应用潜力。

1 实验部分

1.1 主要原材料

苯酚:工业级,天津奥普化工有限公司;

甲醛水溶液(质量分数37%)、四丁基溴化铵(纯度99%)、环氧氯丙烷(纯度99%)、氢氧化钠(纯度96%)、草酸(纯度98%):上海麦克林生化科技股份有限公司;

有机膨润土:BYK-1958,德国毕克化学公司;

聚醚改性聚硅氧烷:2045,天津晟颐捷新材料有限公司;

钛白粉:R706,美国科慕公司;

滑石粉:10 μm (1 250目),蓬莱永丰达超细滑石粉厂;

云母粉:4 μm (湿法3 000目),河南润铂新材料有限公司;

酚醛胺固化剂:T31 (胺值 300 ± 30 ,活性氢当量70),广州市源生泰化工有限公司;

二甲苯、正丁醇、苯甲醇、200 $^{\circ}$ 溶剂油:工业级,烟台海大实验器材有限公司;

硼酸水溶液(质量分数5%)、四硼酸钠水溶液(质量分数5%)、磷酸钠水溶液(质量分数11.5%)、氢氧化钠水溶液(质量分数5%)、双氧水溶液(质量分数1.03%):天津曼可迪科技有限公司;

曲拉通:X-100,纯度99%,国药集团化学试剂有限公司。

1.2 主要仪器及设备

傅里叶变换红外光谱(FTIR)仪:IR Tracer-100,日本岛津公司;

核磁共振波谱(NMR)仪:Bruker AVANCE III,瑞士布鲁克公司;

热重(TG)分析仪:TGA PT1000,德国林赛斯公司;

大功率辐照电子加速器:10 MeV/20 kW,甘肃

天辰辐照科技有限责任公司;

涂层测厚仪(PosiTector 6000 FNS1)、附着力测试仪(拉开法,ATM50A):美国狄夫斯高公司;

鼓风干燥箱:DHG-145A,上海一恒科学仪器有限公司;

盐雾腐蚀试验箱(BGD 880/S)、氙灯老化试验箱(BGD 860)、漆膜磨耗仪(BGD 523)、色差仪(BGD 555):标格达精密仪器(广州)有限公司。

1.3 试样制备

1.3.1 酚醛环氧树脂的合成

称量物质的量比为1:0.7的苯酚与甲醛加入装有搅拌器和回流冷凝管的500 mL三口烧瓶中。然后加入溶解好的草酸作为催化剂,在 N_2 保护下,于80℃下反应6 h。反应结束后,用沸水清洗3~4次,清洗后在160℃、-0.095 MPa条件下减压蒸馏去除残留催化剂以及未反应物,直至没有馏出物为止,得到线型酚醛树脂。

将合成的线型酚醛树脂与环氧氯丙烷按质量比1:3加入500 mL三口烧瓶(配备机械搅拌器、回流冷凝管及氮气保护装置)。随后加入线型酚醛树脂质量2%的四丁基溴化铵(TBAB)作为催化剂,通入 N_2 置换体系内空气,后升温至90℃,搅拌反应6 h。反应结束后,降温至60℃,向体系内缓慢滴加质量分数45%的氢氧化钠溶液,控制滴加速度并控制反应在6 h内完成。反应终止后,使用60℃的去离子水洗涤产物3~4次,以去除残留催化剂及副产物。最后,将产物在120℃、-0.095 MPa条件下减压蒸馏,直至无馏分流出为止,得到淡黄色透明的酚醛环氧树脂,合成过程如图1所示。

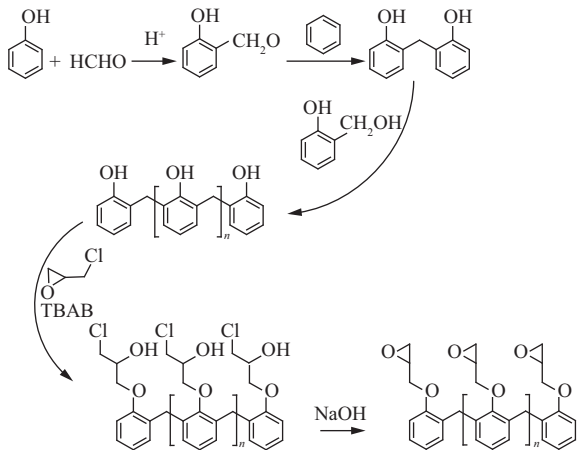


图1 酚醛环氧树脂的合成路线

Fig. 1 Synthetic route of phenolic epoxy resin

1.3.2 酚醛环氧树脂基耐辐照涂料的制备

将所制备的酚醛环氧树脂加热至80℃,保温30 min至可流动状态,将树脂、二甲苯加入带有夹套的分散罐中,在高速分散机下混合均匀;依次缓慢加入有机膨润土、钛白粉、滑石粉、云母粉等填料,在2 000 r/min的转速下分散1 h,分散过程中向夹套内通入冷却水,避免高速分散导致体系温度升高所引起的溶剂挥发;分散结束后,加入聚醚改性聚硅氧烷、苯甲醇、正丁醇、二甲苯、溶剂油等助剂和溶剂,调整涂料黏度。使用孔径96 μm (160目)过滤布过滤,得到耐辐照涂料。耐辐照涂料的底漆和面漆的原料用量见表1。

表1 酚醛环氧树脂基耐辐照涂料各组分质量分数

Tab. 1 Mass fraction of each component of radiation-resistant coating based on phenolic epoxy resin

Material	Primer	Topcoat
Phenolic epoxy resin	23.50	40.90
O-xylene(initial stirring)	15.00	8.00
Bentonite	1.00	1.75
Titanium dioxide	14.40	17.50
Talcum powder	26.30	6.10
Mica powder	13.70	16.50
Polyether-modified polysiloxane		0.25
Benzyl alcohol	1.00	1.75
200# solvent oil	0.50	0.20
N-butanol	3.60	2.15
O-xylene(viscosity regulation)	1.00	4.90

1.3.3 酚醛环氧树脂涂层样板的制备

将所需的Q235低碳钢样板进行喷砂处理,并将喷砂后的样板浸入石油醚中超声10 min,得到表面无可见油、脂和污物,并无氧化皮、铁锈、涂层和外来杂质的满足喷射清理(Sa)2.5级要求的金属基材。

将二甲苯和正丁醇按质量比7:3混合均匀,得到稀释剂。涂料的配置按照底漆:T31固化剂:稀释剂质量比16:1:1.5、面漆:T31固化剂:稀释剂质量比10:1:2混合均匀,熟化5 min后,使用孔径96 μm (100目)滤布过滤后即可使用。

采用有气喷涂方式,将涂料均匀喷涂于样板表面,底漆喷涂2道,控制涂层厚度(45±10) μm,面漆喷涂1道,厚度(50±10) μm,每层喷涂间隔24 h。将制备好的样板置于恒温恒湿(25℃,相对湿度50%)的无尘环境中养护14 d后,得到测试涂层样板。

1.4 测试与表征

1.4.1 酚醛环氧树脂的结构与热稳定性

FTIR 分析:采用 FTIR 仪对合成酚醛环氧树脂进行结构表征,扫描范围 $4\,000\sim 400\text{ cm}^{-1}$,分辨率 4 cm^{-1} ,扫描次数为 32 次。

核磁共振氢谱($^1\text{H-NMR}$)表征:采用 NMR 仪对酚醛环氧树脂进行结构表征, CDCl_3 作为溶剂。

TG 分析:采用 TG 分析仪在 N_2 氛围下从室温升至 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 测试树脂热稳定性,升温速率 $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 。

1.4.2 酚醛环氧树脂涂层的表征

涂层厚度:按照 GB/T 13452.2-2008 标准采用涂层测厚仪测试。

电子束辐照测试:使用大功率辐照电子加速器对涂层样板进行辐照测试。

涂层干膜附着力测试:按照 GB/T 13452.2-2008 采用附着力测试仪,使用 20 mm 锭子牢固粘贴于涂层表面,在不超过 1 MPa/s 的速度下拉伸,记录破坏强度。

耐化学介质试验:按照 NB/T 20133.5-2012 程序 B 执行,使用松香/石蜡对样品非试验区域进行封闭处理,使用化学介质溶液浸泡样板下部 60% 区域,浸泡 240 h。

耐盐雾试验:按照 GB/T 1771-2007 采用盐雾腐蚀试验箱,在 $(35\pm 2)\text{ }^\circ\text{C}$ 、沉积量 1.5 mL/h 、连续喷雾条件下进行 250 h 试验。

耐人工老化试验:按照 GB/T 1865-2009 标准采用氙灯老化试验箱,在内箱 $38\text{ }^\circ\text{C}$ 、50% 湿度环境下,使用 340 nm 氙灯光源,在辐照功率 0.51 W 、黑标温度 $65\text{ }^\circ\text{C}$ 条件下,进行 100 h 试验。

耐温试验:按照 GB/T 1735-2009 采用鼓风干燥箱,在温度 $120\text{ }^\circ\text{C}$ 环境下,加热 200 h 进行试验。

耐磨试验:按照 GB/T 1768-2006 采用漆膜磨耗仪,选用 CS-10 橡胶砂轮,在载荷 750 g 、转速 $60\text{ r}/\text{min}$ 条件下进行试验,磨损 500 转后测试磨损量。

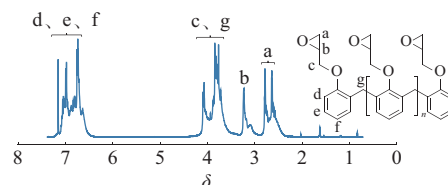
2 结果与讨论

2.1 酚醛环氧树脂的结构与热稳定性

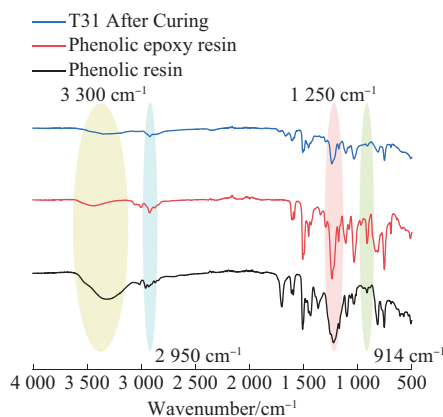
2.1.1 酚醛环氧树脂的分子结构

采用 $^1\text{H-NMR}$ 、FTIR 对所合成酚醛环氧树脂进行分子结构分析。图 2 为结构分析结果。如图 2a 所示,化学位移(δ)= $2.64\sim 2.80$ 处的多重峰可归属为环

氧基团中与氧原子直接键合的亚甲基($-\text{O}-\text{CH}_2-$)质子共振信号; $\delta=3.20$ 处的峰对应于环氧环内次甲基 $[-\text{CH}(\text{O})-]$ 质子的特征吸收;在 $\delta=3.80\sim 4.10$ 观测到的多重峰分别来源于连接苯环与环氧基团的桥接亚甲基($\text{Ar}-\text{O}-\text{CH}_2-$)和双酚结构单元间缩合形成的亚甲基($\text{Ar}-\text{CH}_2-\text{Ar}$); $\delta=6.70\sim 7.20$ 的质子多重峰对应苯环上的氢的化学位移,这些特征峰表明成功合成酚醛环氧树脂^[12]。



(a) $^1\text{H-NMR}$ spectrum of phenolic epoxy resin



(b) FTIR spectra of phenolic epoxy resin

图2 酚醛环氧树脂的结构分析

Fig. 2 Structural analysis of phenolic epoxy resin

从图 2b 的 FTIR 结果中可见,酚醛 FTIR 谱图在 $3\,300\text{ cm}^{-1}$ 处宽且强的峰为酚羟基伸缩振动吸收峰, $2\,950\text{ cm}^{-1}$ 处的峰为亚甲基不对称伸缩振动吸收峰, $1\,250\text{ cm}^{-1}$ 处为酚羟基的 $\text{C}-\text{O}$ 伸缩振动峰,这些表明了酚醛树脂的成功合成。酚醛环氧 FTIR 谱图中,在 914 cm^{-1} 处出现典型的环氧基团($\text{C}-\text{O}-\text{C}$,三元环结构)的特征吸收峰,在 $3\,300\text{ cm}^{-1}$ 处的酚羟基伸缩振动吸收峰强度显著降低,这两个关键光谱变化也证实了酚醛环氧的成功合成。由固化后树脂 FTIR 谱图可以看出, 914 cm^{-1} 处的环氧特征峰近乎完全消失,这归因于胺类固化剂引发的环氧基团亲核开环反应,证明合成的酚醛环氧可以与 T31 酚醛胺反应后,可实现树脂的固化^[13-14]。

2.1.2 酚醛环氧树脂的热稳定性

酚醛环氧树脂因其分子骨架中含有高含量的

刚性苯环结构而具备良好的热稳定性。图3为酚醛环氧树脂的热稳定性测试。如图3所示,该树脂在固化前后均表现出较高的热稳定性。固化前,其10%质量损失温度($T_{d10\%}$)为280℃;固化后,由于形成三维交联网络,分子链段运动受到限制,热分解阻力增大, $T_{d10\%}$ 显著提升至350℃,表明固化有效提高了材料的热稳定性。然而,在600℃的高温下,固化后树脂的残炭率(约21%)略低于固化前的残炭率(约27%)^[15]。这是由于固化过程中形成的C—N交联键及叔胺结构在高温下的稳定性低于树脂原本的芳香骨架,导致在高温裂解阶段分解略微加剧,从而使最终残炭率有所降低。

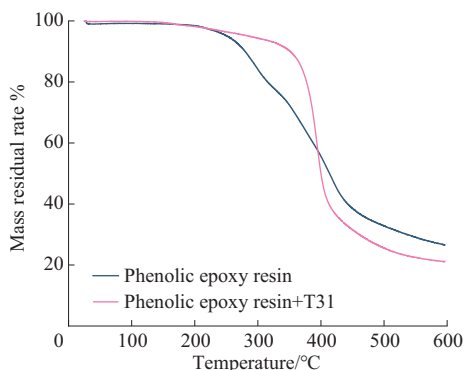


图3 酚醛环氧树脂的热稳定性测试

Fig. 3 Thermal stability test of phenolic epoxy resin

2.2 涂层材料的耐辐照性能

2.2.1 涂层厚度测试

涂层养护结束后,使用涂层测厚仪对制备的试验样板进行厚度测试。每个样板表面均匀选取5个点进行测量,结果取平均值。图4为测试结果。在样板制备过程中,将涂层干膜总厚度控制在约150 μm,有利于减少涂料施工用量、缩短喷涂时间、降低对基材的增重。在满足防护性能要求的前提下,该厚度范围可有效降低材料成本与施工成本,同时也便于涂层损伤后的二次修补。

根据图4涂层厚度测试结果可知,所制备样板

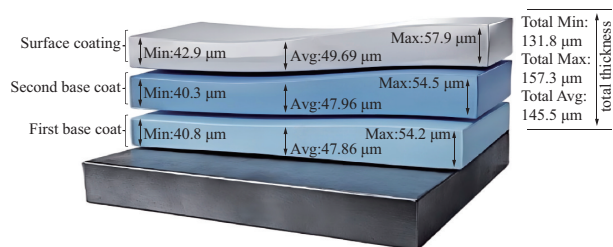


图4 涂层厚度测试结果

Fig. 4 Results of coating thickness measurement

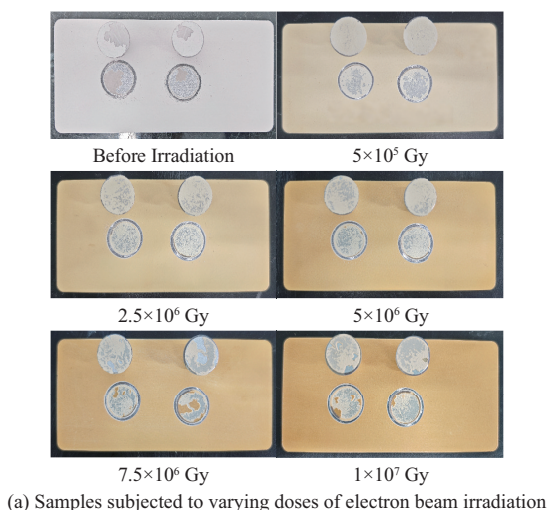
的涂层厚度:一道底漆厚度40.8~54.2 μm,平均厚度47.86 μm;二道底漆厚度40.3~54.5 μm,平均厚度47.96 μm;面漆厚度42.9~57.9 μm,平均厚度49.69 μm;总厚度131.8~157.3 μm,平均总厚度145.50 μm,涂层干膜厚度满足样板制备要求。

2.2.2 涂层耐电子束辐照性能

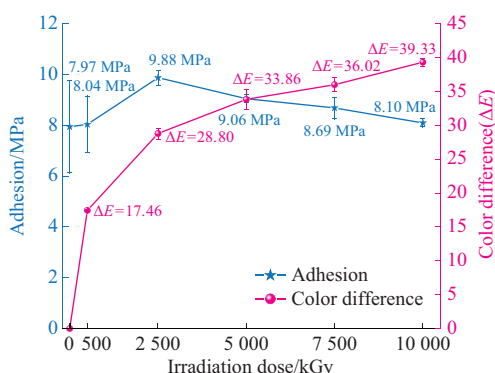
电子束辐照条件下,涂层内的聚合物基质会因分子链断裂、交联等变化,导致涂层强度与致密性下降,并削弱其与基材的结合力,进而引发开裂、剥落等问题,最终丧失保护功能。因此,通过拉拔法测定不同辐照剂量下涂层的附着力,可直观反映酚醛环氧树脂在辐照环境中的耐辐照性能及防护效果的稳定性。

选取 5×10^5 、 2.5×10^6 、 5×10^6 、 7.5×10^6 、 1×10^7 Gy辐照剂量,测试辐照后涂层的附着力和色差变化,测试结果如图5所示。由图5a、图5b可知,经过电子束辐照后,涂层样板附着力呈现出先升高后下降的趋势,在经过 2.5×10^6 Gy辐照剂量后,附着力由7.97 MPa升至9.88 MPa,后逐渐下降,经历 1×10^7 Gy辐照剂量后,附着力最终下降至8.10 MPa,但仍高于原始附着强度,且涂层破坏位置均在一道与二道底漆之间。主要原因在于辐照前期辐射能量促使涂层体系内部溶剂挥发,并诱导涂层发生进一步交联,涂层自身强度增加,表现为附着力的正向提升。在辐照后期,由于电子束所携带的高能量对聚合物链段的攻击,导致分子链中的C—C、C—O等化学键发生断裂,降低了涂层的内聚力;同时,辐照能量的输入使得涂层进一步交联,当交联程度过高后,涂层逐渐脆化而失去韧性,脆化效应使得涂层无法有效分散应力变化,表现为涂层强度的下降^[11]。

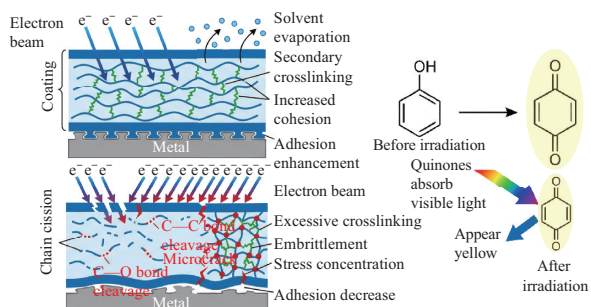
涂层在电子束辐照后发生黄变现象,且黄变程度随辐照剂量的增加呈现先快速上升、随后增速逐渐放缓的趋势。当辐照剂量达到 1×10^7 Gy时,涂层色差(ΔE)为39.33。该黄变主要源于有氧环境下高能电子束对聚合物分子的作用,辐照产生的大量高活性自由基迅速与空气中的氧反应,生成过氧自由基,进而转化为一系列氧化产物。其中,酚醛环氧树脂分子中的苯环及酚类结构经氧化后易形成深色的醌类结构^[16],从而导致涂层明显黄变,其影响机制如图5c所示。



(a) Samples subjected to varying doses of electron beam irradiation



(b) Post-irradiation adhesion strength and color difference



(c) Proposed mechanism for influence of electron beam irradiation on coating performance

图5 不同辐照剂量对涂层附着力和色差的影响及影响机制示意图

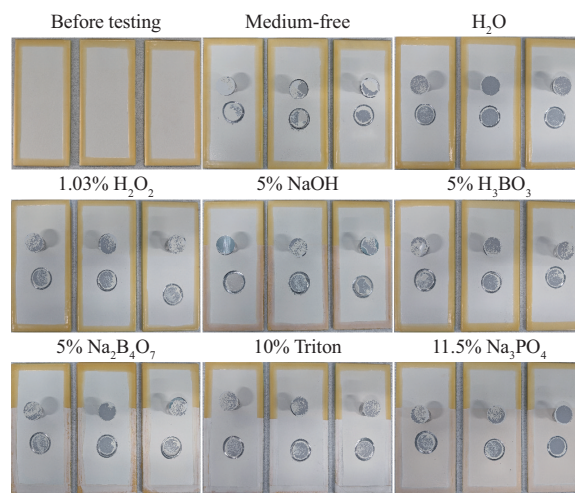
Fig. 5 Schematic diagram of influence and mechanism of different irradiation doses on coating adhesion and color difference

2.3 涂层材料的耐受性

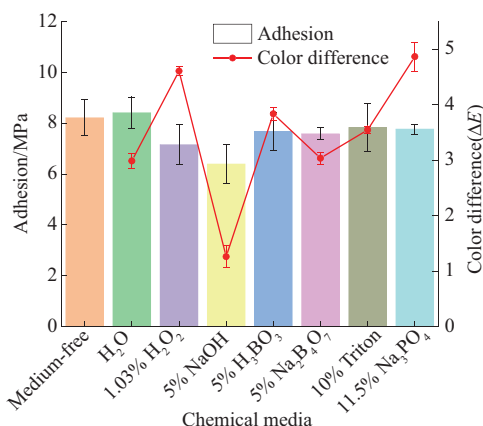
酚醛环氧树脂的分子骨架主要由刚性苯环结构以及高密度的环氧基、羟基等反应性官能团构成。刚性主链赋予材料较高的热变形温度;高活性极性官能团使其具有较强的附着力;而高交联密度则限制了分子链段的运动,进而提升了材料在酸、碱、有机溶剂等多种介质中的耐腐蚀性。系统评估酚醛环氧树脂涂层在复杂服役环境中的综合性能,以评估其在实际应用中的可靠性与耐久性。

2.3.1 涂层耐化学介质性能

通过表面状态的观察、附着力的检测,系统考察了涂层对水、酸、碱、有机溶剂等介质的耐受能力,图6为涂层耐化学介质性能测试结果。结果表明,去离子水浸泡240 h后涂层外观完好,附着力无明显变化,证明涂层耐水性能良好。经过240 h的浸泡后,弱酸(硼酸)、弱碱(四硼酸钠、磷酸钠)、氧化剂(过氧化氢)、表面活性剂(曲拉通)介质中涂层附着力下降4.63%~12.79%,但仍高于7 MPa,且破坏位置均为一道与二道底漆之间,证明酚醛环氧基材料对弱酸、弱碱、氧化剂、表面活性剂的耐受性和阻隔性较好。化学介质未深入渗透至金属基材表面造成基材腐蚀,主要得益于分子链中高交联度的芳香结构使涂层致密且具有化学惰性,所形成的三维网络结构不易被轻易降解。涂层在5% NaOH的强碱性作用下附着力性能下降达22.05%,分子链段中残留的



(a) Coating samples after chemical resistance test



(b) Post-test variation in adhesion and color difference

图6 涂层耐不同化学介质后的外观及附着力和色差变化

Fig. 6 The appearance, adhesion, and color difference changes of the coating after exposure to different chemical media

酚羟基与NaOH反应生成钠盐,是导致部分结构亲水性提升的主要原因^[17]。

2.3.2 涂层环境耐受性能

图7为涂层环境耐受性能测试结果。根据图7a和图7d所示,涂层在250 h盐雾腐蚀试验后,涂层附着力为3.44~6.81 MPa,平均附着力为5.49 MPa,附着力下降33.13%,破坏位置80%为底漆与基材间,20%为一道与二道底漆之间。说明在耐盐雾腐蚀测试过程中,水、氧、氯离子等腐蚀介质通过涂层分子间隙和缺陷,渗入并积聚在涂层内部及涂层与基材之间,破坏了涂层与基材的结合能力,从而导致涂层附着力下降。

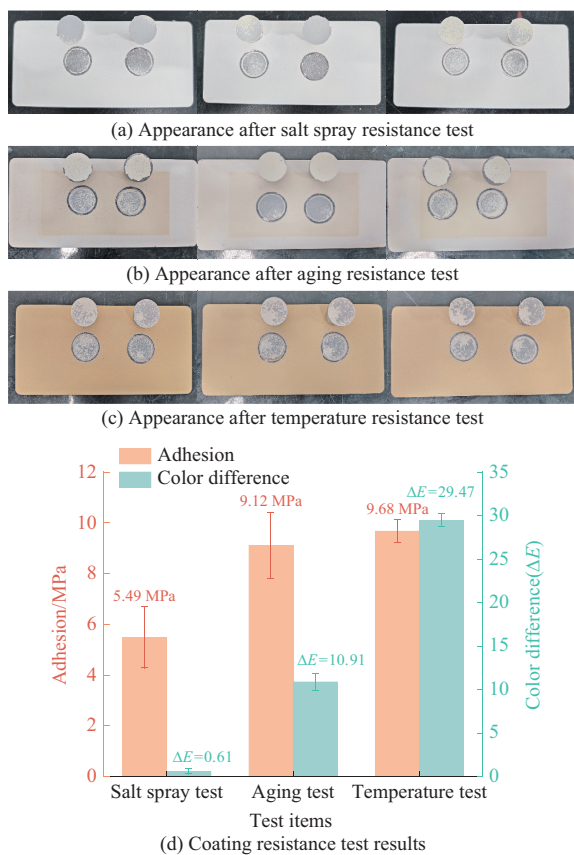


图7 涂层环境耐受性测试结果

图7b和7c分别展示了涂层在经历100 h氙灯人工老化与200 h耐温试验(120℃)后的状态。如图7d所示,经人工老化与耐温试验后,涂层的平均附着力分别提升至9.12 MPa和9.68 MPa,相较于初始值分别上升了11.08%和17.91%;同时,涂层色差分别达到10.91和29.47。附着力的提升主要源于以下机理:(1)光、热等环境能量输入为涂层中残余活性基团提供了克服反应能垒的条件,诱发了进一步的

交联固化,从而提高了三维网络交联密度,使分子链排列更为紧密^[18];(2)高温促进了涂层内残留溶剂的挥发,释放了因溶剂滞留形成的内应力,同时增强了分子链段运动能力,促使极性基团更有效地向基材表面迁移与排列,进一步增强了涂层与金属基材之间的化学吸附作用^[19]。

涂层变色的主要原因是,在高温或强光有氧条件下,聚合物分子链中的醚键、酚羟基等结构易受氧攻击,发生自由基氧化反应,生成醌类或不饱和醛/酮等生色结构。这些结构在吸收特定波长的可见光后,呈现出黄色至棕褐色的外观变化^[20]。

表2为涂层在500转CS-100砂轮磨损试验结果,平均磨损量为24.83 mg,平均磨损率仅为0.04%。酚醛环氧树脂涂层优异的耐磨损性能,主要源于树脂自身的高内聚力。固化后,其分子结构致密,兼具高硬度与良好韧性,这些特性共同构成了涂层抗磨损的关键。

表2 涂层耐磨性能测试数据

Tab. 2 Coating resistance test data

Items	Sample A	Sample B	Sample C
Mass before wear/g	58.106 1	58.046 3	58.214 9
Mass after wear/g	58.080 0	58.024 2	58.188 6
Mass loss/g	0.026 1	0.022 1	0.026 3

3 结论

(1)本研究通过酸催化法和亲核醚化接枝技术合成了酚醛环氧树脂,利用T31酚醛胺类固化剂进行交联固化,作为成膜基质制备在高剂量电子束辐照环境中具备优异稳定性的涂层材料。红外光谱和核磁证实了酚醛环氧树脂的成功合成和交联固化反应的发生,热失重分析表明该树脂体系的10%质量损失温度高达350℃,具有优异的高温稳定性。

(2)以酚醛环氧树脂体系为成膜物质,制备耐辐照防护涂料,在电子束辐照下,涂层附着力呈现出先升后降的趋势,辐照剂量达到 1×10^7 Gy时附着力仍高达8.10 MPa,表现出超出色的长期耐电子束辐照性能。

(3)涂层在酸、碱、氧化剂、表面活性剂等7种化学介质浸泡10 d后,表现出较好的耐介质特性。在250 h盐雾试验后附着力为5.49 MPa,100 h氙灯人工老化后附着力为9.12 MPa,200 h耐温(120℃)试验后附着力为9.68 MPa,500转耐磨试验后,平均磨损率仅为0.04%。以上表明制备的涂层在高温、腐蚀、磨损等复杂苛刻环境防护领域具有广泛应用前景。

参考文献

- [1] 孙静,李至秦,杨名亮,等.耐核辐射防护涂料研究进展[J].腐蚀科学与防护技术,2019,31(5):544-550.
SUN Jing, LI Zhiqin, YANG Mingliang, et al. Review on research and development of nuclear radiation-resistant coatings[J]. Corrosion Science and Protection Technology, 2019, 31(5):544-550.
- [2] 李彤,许楠楠,李公平,等.耐辐射核级防护涂层材料的研发[J].原子能科学技术,2025,59(12):2 714-2 720.
LI Tong, XU Nannan, LI Gongping, et al. Research of radiation-resistant protective coatings[J]. Atomic Energy Science and Technology, 2025, 59(12):2 714-2 720.
- [3] 夏伟,王涛,宋力,等.石墨烯/环氧树脂复合涂层的 γ 射线辐照损伤及其腐蚀防护性能[J].无机材料学报,2018,33(1):35-41.
XIA Wei, WANG Tao, SONG Li, et al. Graphene/epoxy composite coating damage under γ -ray irradiation and corrosion protection[J]. Journal of Inorganic Materials, 2018, 33(1):35-41.
- [4] 季雪梅,郝驰,朱秀梅,等.二硫化钼在电子束辐照下的缺陷结构演变及其物理机制研究进展[J].材料导报,2024,38(3):20-30.
JI Xuemei, HAO Chi, ZHU Xiumei, et al. Research progress on defect structure evolution and the corresponding physical mechanisms of molybdenum disulfide under electron beam irradiation[J]. Materials Reports, 2024, 38(3):20-30.
- [5] 张建波.新烟碱类农药的高能电子束辐照降解效应研究[D].抚州:东华理工大学,2023.
ZHANG Jianbo. Study on degradation effect of neonicotinoid pesticides by high energy electron beam irradiation[D]. Fuzhou: East China Institute of Technology, 2023.
- [6] FAROOQ U, TEUWEN J, DRANSFELD C. Toughening of Epoxy Systems with Interpenetrating Polymer Network (IPN): A Review [J]. Polymers, 2020, 12(9). DOI:10.3390/polym12091908.
- [7] KISHI H, ARIMURA K, IDESAKI A, et al. Effect of γ -ray irradiation on epoxy network polymers with different curing agents[J]. Polymers for Advanced Technologies, 2022, 33(10):3 740-3 749.
- [8] WANG X, HUANG C, WANG X, et al. Multiscale simulation study on radiation aging of EPDM and preparation of radiation-resistant materials[J]. Composites Science and Technology, 2024, 252. DOI:10.1016/j.compscitech.2024.110595.
- [9] 李薛,孙振华,李俊仪,等.纳米 SiO_2 增强双酚A型酚醛环氧树脂涂层的制备和性能[J].涂料工业,2023,53(8):20-25,33.
LI Xue, SUN Zhenhua, LI Junyi, et al. Preparation and properties of bisphenol A type phenolic epoxy resin and coating reinforced by nano- SiO_2 [J]. Paint & Coatings Industry, 2023, 53(8):20-25, 33.
- [10] 靳生红,雍涛,肖菲,等.高固体耐耐高温酚醛环氧玻璃鳞片增强型防腐涂料的研制[J].现代涂料与涂装,2025,28(11):14-18.
JIN Shenghong, YONG Tao, XIAO Fei, et al. Development of high solid content and high temperature resistant phenolic epoxy glass flack reinforced anticorrosive coatings[J]. Modern Paint and Finishing, 2025, 28(11):14-18.
- [11] 苗颖慧.酚醛环氧复合涂层的制备及其耐电子束辐照性能研究[D].哈尔滨:哈尔滨工程大学,2025.
MIAO Yinghui. Preparation of phenolic epoxy composite coating and its electron beam radiation resistance[D]. Harbin: Harbin Engineering University, 2025.
- [12] 欧雄燕.联苯酚醛环氧树脂的合成与性能[D].长沙:湖南大学,2008.
OU Xiongyan. Synthesis and properties of novel diphenyl-containing epoxy resin[D]. Changsha: Hunan University, 2008.
- [13] 曾莉.环氧改性酚醛树脂的研究[D].武汉:武汉工程大学,2015.
ZENG Li. Study on the phenolic-epoxy resin system[D]. Wuhan: Wuhan Institute of Technology, 2015.
- [14] 许楠楠,李公平,李彤,等.有机硅环氧漆膜 γ 射线辐照结构分析[J].有机硅材料,2024,38(4):15-20,32.
XU Nannan, LI Gongping, LI Tong, et al. Structure analysis of silicone epoxy coating films irradiated by γ -ray[J]. Silicone Material, 2024, 38(4):15-20, 32.
- [15] 唐万平,丁晶洁,李公平,等.2种耐核辐射涂料的耐辐照性能研究[J].涂料工业,2018,48(12):47-53.
TANG Wanping, DING Jingjie, LI Gongping, et al. Research on the irradiation performance of two kinds of radiation-resistant coatings[J]. Paint & Coatings Industry, 2018, 48(12):47-53.
- [16] WU C, MENG B C, TAM L H, et al. Yellowing mechanisms of epoxy and vinyl ester resins under thermal, UV and natural aging conditions and protection methods[J]. Polymer Testing, 2022, 114. DOI:10.1016/j.polymertesting.2022.107708.
- [17] 张静,张衍,刘育建,等.MWCNTs改性复合超疏水涂层及其耐化学性能[J].材料科学与工程学报,2020,38(2):250-255.
ZHANG Jing, ZHANG Yan, LIU Yujian, et al. MWCNTs modification of superhydrophobic composite coating with high chemical resistance[J]. Journal of Materials Science and Engineering, 2020, 38(2):250-255.
- [18] PARRAGH D M, SCHEUERLEIN C, MARTIN N, et al. Effect of Irradiation Temperature and Atmosphere on Aging of Epoxy Resins for Superconducting Magnets[J]. Polymers, 2024, 16(3). DOI:10.3390/polym16030407.
- [19] AHMED S, LEPKOVA K, SUN X, et al. Performance of phenolic-epoxy coatings after exposure to high temperatures[J]. Corrosion and Materials Degradation, 2024, 5(1):73-91.
- [20] LUKACHEVSKAYA I G, VASILYEVA E D, IVANOV A N, et al. Design of a UV chamber for studying the destruction of polymer composite materials (review) [J]. Theoretical Foundations of Chemical Engineering, 2024, 58(3):670-676.