

# 氟化聚氨酯涂层的制备及耐气蚀磨损性能研究

张瑞珠<sup>1</sup>, 王文博<sup>1</sup>, 田伟杰<sup>1</sup>, 王重洋<sup>1</sup>, 黄建林<sup>2</sup>

(1.华北水利水电大学, 郑州 450045; 2.河南天马新材料股份有限公司, 郑州 450041)

**摘要:** **目的** 提高聚氨酯涂层材料的耐磨性和疏水性。**方法** 以全氟辛基乙醇 (TEOH-8) 与二苯基甲烷二异氰酸酯 (MDI) 为原料, 制备疏水性氟化聚氨酯 (FPU) 涂层, 并使用衰减全反射-傅里叶变换红外光谱 (ATR-FTIR)、差示扫描量热法 (DSC)、耐冲蚀磨损试验、扫描电镜观察 (SEM) 等, 分别对涂层内部官能团以及氟化聚氨酯的软、硬段玻璃化转变温度进行分析, 并表征了涂层的耐气蚀磨损性能和表面微观结构。**结果** ATR-FTIR 显示 FPU 试样不含亲水性—CH<sub>2</sub>OH 基团, DSC 表明 FPU 弹性涂层在遭受冲蚀时, 硬段相  $T_{g(HS)}$  值随着外力的增加而降低, 使得硬段相的结晶度提高, 涂层表面硬段相的抗张强度增强, 涂层的抗磨性能提升。耐气蚀磨损试验表明, FPU 涂层的实际空蚀量  $C$  为  $0.9313 \times 10^{-3} \text{ kg}$ , 小于根据运行时间计算的空蚀保证量  $C_n$ , 达到了空蚀保证量的标准, 抗磨能力相对合金提高了 44.68%。由扫描电镜和能谱分析可知, 磨损后的表面出现了划痕, 但近表面键能较高的 C—F 链具有高强度和耐水性, 阻止了磨损向涂层深处扩展。**结论** 疏水性 FPU 具有较好的耐水性和耐磨性, 可用于水下零部件的防护。

**关键词:** 疏水性; FPU; 极性基团; 内聚力; 耐磨; 过流部件

中图分类号: TQ323.8 文献标识码: A 文章编号: 1001-3660(2020)07-0192-07

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2020.07.024

## Preparation and Cavitation Wear Resistance of Fluorinated Polyurethane Coatings

ZHANG Rui-zhu<sup>1</sup>, WANG Wen-bo<sup>1</sup>, TIAN Wei-jie<sup>1</sup>, WANG Chong-yang<sup>1</sup>, HUANG Jian-lin<sup>2</sup>

(1.North China University of Water Resources and Electric Power, Zhengzhou 450045, China;

2.Henan Tianma New Material Corp, Zhengzhou 450041, China)

**ABSTRACT:** The work aims to improve the wear resistance and hydrophobicity of the polyurethane coating material. Hydrophobic fluorinated polyurethane (FPU) coating was prepared with perfluorooctylethyl alcohol (TEOH-8) and diphenylmethane diisocyanate (MDI) as raw materials. Attenuated total reflection Fourier transform infrared spectroscopy (ATR-FTIR), differential scanning calorimetry (DSC), abrasion test and SEM were adopted to analyze the functional groups in the coating and the glass transition temperatures of soft and hard segments of fluorinated polyurethane and characterize the wear

收稿日期: 2019-09-10; 修订日期: 2020-04-02

Received: 2019-09-10; Revised: 2020-04-02

**基金项目:** 郑州市重点实验室资助项目 (郑科技[2014]3 号-10); 河南省工程技术研究中心资助项目 (豫科 2016-221 号-高新 35); 第三批智汇郑州 1125·聚才计划-创新紧缺人才资助项目 (郑政[2018]-45 号-15)

**Fund:** Supported by the Fund of Key laboratory of Zhengzhou City (Zheng Technology[2014]3-10), the Fund of Henan Province Engineering Technology Research Center (Yuke2016-221-High-tech35), the Third Batch of Zhihui Zhengzhou 1125·Jucai Plan-Innovation Shortage of Talents Foundation (ZhengZheng[2018]-45-15)

**作者简介:** 张瑞珠 (1963—), 女, 博士, 教授, 主要从事材料表面防护的研发工作。邮箱: zhangruizhu@ncwu.edu.cn

**Biography:** ZHANG Rui-zhu (1963—), Female, Ph. D., Professor, Research focus: material surface protection. E-mail: zhangruizhu@ncwu.edu.cn

**引文格式:** 张瑞珠, 王文博, 田伟杰, 等. 氟化聚氨酯涂层的制备及耐气蚀磨损性能研究[J]. 表面技术, 2020, 49(7): 192-198.

ZHANG Rui-zhu, WANG Wen-bo, TIAN Wei-jie, et al. Preparation and cavitation wear resistance of fluorinated polyurethane coatings[J]. Surface technology, 2020, 49(7): 192-198.

resistance and surface microstructure of the coating. ATR-FTIR showed that FPU did not contain  $-\text{CH}_2\text{OH}$  group. The result of differential scanning calorimetry (DSC) indicated that when FPU elastic coating was subject to erosion, with the increase of the external force, the  $T_{\text{g(HS)}}$  of hard segment decreased, the crystallinity of hard phase increased, the tensile strength of the hard phase increased, and the wear resistance of the coating also increased. The abrasion test showed that the actual amount of FPU coating was  $0.9313 \times 10^{-3}$  kg, less than the guaranteed cavitation amount according to the running time and achieving the standard of the guaranteed cavitation amount, and the wear resistance increased by 44.68% relative to alloy. Scanning electron microscopy and energy spectrum analysis showed that scratches appeared on the worn surface, but the C—F chain with higher bond energy near the surface had high strength and water resistance, preventing the wear from spreading deeper into the coating. Hydrophobic FPU have better water resistance and abrasion resistance, and can be used to protect the underwater parts.

**KEY WORDS:** hydrophobicity; FPU; polar group; cohesive force; wear resistance; flow component

空蚀磨损造成的表面损伤、破坏,一直是水利工程运行、维护管理中的一个难题<sup>[1]</sup>。然而,大多数常用的耐磨、防腐涂料含有对环境、水资源极其有害的有机挥发物,而普通的环氧树脂涂料硬度过高,柔韧性不足,不能适应有冲击防护和弹性伸缩要求的场合<sup>[2-4]</sup>。聚氨酯是一种具有高弹性、高抗撕裂性等优良物理性能的高分子材料,同时还兼具耐磨、防腐等性能。随着聚氨酯的不断发展和改进,其应用范围越来越广泛,由于其良好的抗疲劳、抗气蚀性和耐高低温韧性,使得其在水下混凝土、水利工程钢结构抗磨保护等方面均发挥巨大作用。但在某些方面的局限性也很大<sup>[5-6]</sup>。例如,聚氨酯本身的耐水性能较差,原因是聚氨酯分子链上存在亲水性基团 $-\text{CH}_2\text{OH}$ ,在聚氨酯分子链上引入疏水结构和交联结构是解决聚氨酯水下性能的主要方法<sup>[7]</sup>,氟链段、硅链段是两种现阶段引入疏水结构的主要形式。Zhihau Li 等<sup>[8]</sup>成功制备了氟硅聚醚聚氨酯,结果表明,当羟基氟硅油用量为 40%时,相比于聚氨酯,FSPU 的水接触角增加到  $113.6^\circ$ ,吸水率降低到 0.7%,疏水性能得到明显改善。Yi Zhou 等<sup>[9]</sup>制备了疏水性氟硅聚丙烯酸酯聚氨酯涂层,并阐明了氟段和硅段的表面自偏析特征,涂层表现出具有两性点位的优异的表面疏水性,以及较强的热稳定性和可调控的机械性等。由此可见,在涂层中引入氟链段或硅链段是提高聚氨酯涂层耐水性和疏水性的有效方法,但氟化聚氨酯涂层的耐气蚀磨损性能在如今的研究中较少,合成兼具防腐耐磨和耐水性的聚氨酯涂层是当今急需解决的问题。

含氟嵌段聚氨酯(FPU)具有强度高,抗疲劳性和高缓冲性、耐水、耐溶剂和耐化学性好,及低表面自由能和摩擦系数低等优点<sup>[10-12]</sup>。本文采用三步法来合成氟化聚氨酯,以二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI)为基,通过使用全氟辛基乙醇(TEOH-8)对其分子链上修饰的方法引入氟元素,制备的疏水 FPU 涂层不含有亲水性基团 $-\text{CH}_2\text{OH}$ ,利用含氟聚合物的低表面自由能和低摩擦系数来提升涂层的耐水性和耐磨蚀性。

## 1 实验

### 1.1 试样制备前基材的准备

基材选用水轮机转轮叶片钢材(0Cr13Ni5Mo),制成尺寸为 120 mm×100 mm 的试块,试样处理工序分为打磨、喷砂等,为下一步在试块上喷涂 FPU 涂层做准备。

### 1.2 试样制备

首先,将二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI)溶解在 N,N-二甲基甲酰胺(DMF)溶剂中,并把所得溶液按体积比分为三份,比例为 8:1:1,分别置入 1#、2#和 3#烧杯中,其中 MDI 与 DMF 的物质的量比为 1:1。疏水性 FPU 的合成步骤见图 1。

#### 1.2.1 F-MDI 的合成

将 1#烧杯中的 MDI 溶液倒入具有氮气氛围保护的 四颈烧瓶中,四颈烧瓶的其余 3 个接口分别装有搅拌器、温度计、恒压滴液漏斗。使用恒压滴液漏斗将溶有全氟辛基乙醇的 DMF 溶液滴加到烧瓶中(滴加速度为 4 滴/s,搅拌速度为 70 r/min),加完后,在 50 °C 下继续反应 2.5 h,其中 TEOH-8 和 DMF 的物质的量比为 1:1。

#### 1.2.2 预聚体的合成

将四颈烧瓶加热至 60 °C,在反应体系中加入聚四氢呋喃,搅拌反应 2 h;将 2#烧杯中的溶液加入四颈烧瓶中,并搅拌反应 1 h。在此过程中合成的是以 PTMEG 作为软段的含氟聚氨酯预聚体。

#### 1.2.3 扩链、聚合反应

将三乙二醇(TEG)加入到烧瓶中,在 80 °C 的温度下反应 3 h;将 3#烧杯中的溶液加入反应体系中,反应 2 h,反应后分子链的一端以 $-\text{NCO}$ 结尾。

#### 1.2.4 封端、喷涂

采用双缸便携式喷枪进行喷雾固化反应,将上述反应后得到的产物加入物料瓶中,并将甲醇加入另一



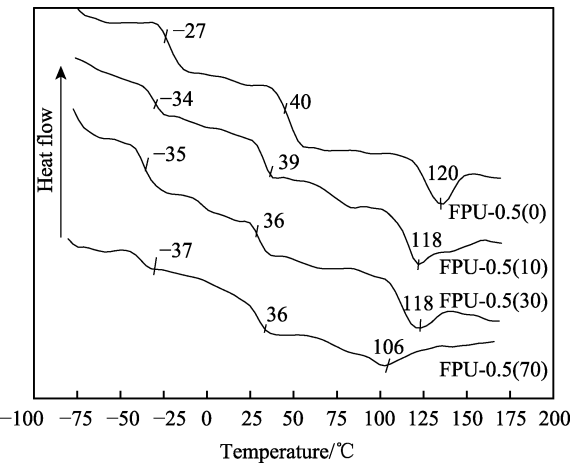


图 3 不同伸长率的 FPU-0.5 的 DSC 曲线  
Fig.3 DSC curves of FPU-0.5 with different elongation

表 1 不同伸长率的 FPU-0.5 聚氨酯弹性体的 DSC 扫描结果  
Tab.1 Results of DSC scanning of FPU-0.5 polyurethane elastomers with different elongation

Sample	Soft segment phase $T_{g(SS)}/^{\circ}C$	Hard segment phase $T_{g(HS)}/^{\circ}C$	PU Melting temperature $T_a/^{\circ}C$	Soft segment structural unit		Hard segment structural unit	
				PBA-2000	PTMG-3000	NDI+EDA	NDI+BDO
FPU-0.5(0)	-27	40	120				
FPU-0.5(10)	-34	39	118				
FPU-0.5(30)	-35	36	118	-63	-65	73	74
FPU-0.5(70)	-37	36	106				

对于嵌段共聚物中的  $T_g$ ，可以通过 Fox 方程计算<sup>[15]</sup>：

$$\frac{1}{T_g} = \frac{W_1}{T_{g1}} + \frac{W_2}{T_{g2}} \tag{1}$$

$$\frac{1}{T_{g(HS)}} = \frac{W_{SS1}}{T_{g1}} + \frac{W_{SS1}}{T_{g2}} + \frac{W_{HS1}}{T_{g3}} + \frac{W_{HS1}}{T_{g4}} \tag{2}$$

$$\frac{1}{T_{g(SS)}} = \frac{W_{SS2}}{T_{g1}} + \frac{W_{SS2}}{T_{g2}} + \frac{W_{HS2}}{T_{g3}} + \frac{W_{HS2}}{T_{g4}} \tag{3}$$

式中： $T_g$ 表示在不同应力下的硬链段相的玻璃化转变温度  $T_{g(HS)}$ 或软链段相的玻璃化转变温度  $T_{g(SS)}$ ； $W_1$ 、 $W_2$ 分别表示在相区中参与共聚物的结构单元 1、2 的质量分数（ $W_1+W_2=1$ ）， $T_{g1}$ 、 $T_{g2}$ 表示结构单元 1、2 的结晶转变温度。通过等式(1)–(3)，软、硬段的  $T_{g(SS)}$ 、 $T_{g(HS)}$ 和模型化合物的  $T_g$ ，可计算出嵌段聚氨酯的微相分离软、硬段相中软段单元和硬段单元的质量分数，分别用  $W_{SS}$  和  $W_{HS}$  表示<sup>[16]</sup>，计算结果见表 2。

表 2 软、硬段结构单元分别在软、硬区域中的含量  
Tab.2 Content of structural elements of soft and hard segments in soft and hard regions

Sample	Hard phase region		Soft phase region	
	$W_{HS1}$	$W_{SS1}$	$W_{HS2}$	$W_{SS2}$
FPU-0.5(0)	79	21	22	78
FPU-0.5(10)	82	18	21	79
FPU-0.5(30)	84	16	19	81
FPU-0.5(70)	88	12	17	83

-27~-37  $^{\circ}C$  温度范围为聚酯-聚醚软段相的玻璃化转变温度（ $T_{g(SS)}$ ），32~39  $^{\circ}C$  温度范围为硬段相的玻璃化转变温度（ $T_{g(HS)}$ ），硬段结晶熔融温度（ $T_a$ ）的极值转折点出现在 105~128  $^{\circ}C$  温度范围。同时，实验分别用 NDI 与 EDA 反应（ $n(NDI):n(EDA)=1.25$ ）以及 NDI 与 BDO 反应（ $n(NDI):n(BDO)=1.25$ ）合成化合物，测出 NDI+EDA、NDI+BDO、PBA-2000、PTMG-3000 的玻璃化转变温度，作为参照进行对比。

由表 1 可以看出，随着外界作用力的增大，聚氨酯涂层的  $T_{g(SS)}$ 值和  $T_{g(HS)}$ 值、硬段结晶熔融温度  $T_a$  值均下降。FPU-0.5 的软段相玻璃化转变温度高于参照模型化合物，软段相的硬度较高，抗摩擦性能好；硬段相的玻璃化转变温度较低，硬段相的抗冲击性更强，总体涂层的抗磨蚀性增强。

由表 2 可看出，随着 FPU-0.5 所受外力的增大，在硬链段相中，软段结构单元的质量分数  $W_{SS1}$  从 21% 降到 12%；在聚氨酯的软链段相中，硬链段单元的质量分数  $W_{HS2}$  也从 22% 下降到 17%。聚氨酯弹性体主要通过氢键和 C—N 键将软、硬链段连接起来，由于两链段之间极性和结晶度的差异，使得两链段存在热力学不相容性，从而出现微相分离结构<sup>[17]</sup>。在外界压力不断加大的过程中，软、硬段之间的氢键和 C—N 键发生断裂，导致软、硬段之相的混合交联密度降低。

2.3 耐冲蚀磨损试验

将原始质量为  $m_1$  的试样置于冲蚀磨损试验机中进行耐冲蚀磨损性能实验，试样（涂层+底板）尺寸为 120 mm×100 mm，采用砂浆进行冲蚀实验，砂浆所含石英砂粒度直径为 0.1~0.4 mm，砂浆浓度为 30%~50%，冲蚀速度为 15 m/s，冲蚀角为 45°。冲蚀试验时间为 480 h，实验期间间隔 24 h 更换一次砂浆；冲蚀磨损实验后，清洗试样并进行烘干处理，用电子天平称得其质量为  $m_2$ ，天平精度为 0.0001 g。实验中用实际空蚀量评定材料的耐冲蚀磨损性能，当实际空蚀量  $C$  比按实际时间换算后的空蚀保证量  $C_n$  小（ $C \leq C_n$ ）时，视为合格<sup>[18]</sup>。

按实际运行时间计算的空蚀保证量计算公式为：  
 $C_n = C_r(t_n/t_r)^n$  (4)  
 $C_r = K_m D^2$  (5)  
式中： $C_r$  为空蚀保证量，kg； $n$  为换算指数， $n=1.0$ ；

$K_m$  为质量保证系数, 取  $K_m=0.8$ ;  $D$  为试样旋转公称直径,  $D=0.1$  m;  $t_n$  为实际运行时间,  $t_n=480$  h;  $t_r$  为基准运行时间,  $t_r=8000$  h。

实际空蚀量计算式为:

$$C=m_1-m_2 \quad (6)$$

在本试验中, 试样尺寸为  $120 \text{ mm} \times 100 \text{ mm} \times 2 \text{ mm}$ ,  $C_r=8 \times 10^{-3} \text{ kg}$ , 含沙量、冲击速度等条件为实际水利过流部件条件的 5~30 倍, 取  $t_n \approx 5 \times 480 \text{ h}$ ,  $n=1.0$ , 带入式(4), 计算得  $C_n=8 \times 10^{-3} \times (5 \times 480 \div 8000)=2.4 \times 10^{-3} \text{ kg}$ 。

由表 3 数据可知, FPU 涂层的实际空蚀量  $C$  小于按运行时间计算的空蚀保证量  $C_n$ , 满足空蚀保证量的标准, 且 FPU-0.5 的实际空蚀量为  $0.9313 \times 10^{-3} \text{ kg}$ , 相较于普通合金钢的  $1.6834 \times 10^{-3} \text{ kg}$ , 涂层的抗磨能力提高 44.68%。当伸长率为 10% 时, 氟化聚氨酯涂层的磨损量最少, 此时 C—N 键并没有遭到破坏, 但氢键以及次价键已经断裂, 微相分离的程度相对提高, 同时又保证了软硬段交联作用, 微观相之间的力学动态协同效应得到提高。

表 3 耐冲蚀实验数据

Tab.3 Experimental data on abrasion resistance

Sample	$m_1$	$m_2$	Cavitation erosion amount $C$	Cavitation guarantee amount $C_n$ (2.4 g)
Alloy-steel	103.2365	101.5531	1.6834	
FPU-0.5(0)	58.4708	57.5395	0.9313	
FPU-0.5(10)	58.5841	57.7855	0.7986	$< C_n$ (合格)
FPU-0.5(30)	57.8974	57.0758	0.8216	
FPU-0.5(70)	58.2612	57.0062	1.2550	

## 2.4 扫描电镜 (SEM) 与能谱 (EDS)

为观察冲蚀磨损前后 FPU 的表面形貌特征, 采用 COXEM EM-30 型扫描电镜观察试样, 加速电压为 15 kV。聚氨酯涂层为绝缘材料, 在扫描电镜下不易成像, 观察试样之前喷涂导电层。本实验使用 SPT-20 型离子溅射仪, 设置 Target 为 Au, Current 为 3 mA, Time 为 120 s, 对 FPU 试样表面喷镀导电层。图 4 分别为未磨损的 FPU 和磨损后的 FPU 的表面形貌电镜图片。

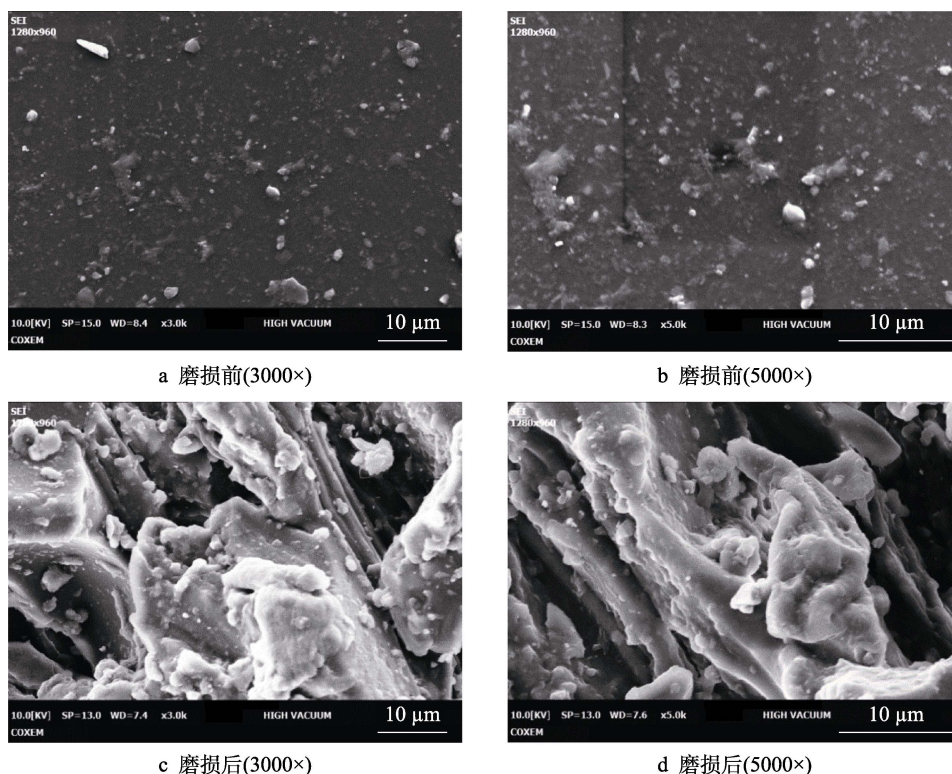


图 4 磨损前后 FPU 的表面形貌

Fig.4 Electron microscopy images of the surface topography of the FPU before (a, b) and after (c, d) wear

由图 4 可以看出, 未磨损的 FPU 表面上存在少量极小的气泡孔, 这可能是由于在喷涂 A、B 组分期间有气体进入; 通过比较未磨损和磨损后的电镜图片, 磨损后的表面出现了划痕, 可以看到这些划痕成“沟”, 出现了犁沟现象, 是磨粒磨损的特征表现<sup>[19-21]</sup>。在磨损颗粒、微射流和冲击波的反复作用力下, 宏观

大分子链被破坏, 部分断裂的柔性段与基体分离, 在涂层表面形成犁沟、孔洞等损伤。玻璃态硬段将会停留在涂层表面, 由于其硬度高、模量大, 在涂层表面阻止破坏向涂层更深处扩展。硬段微区由于引入极性较高的氟基团, 增加了分子间的内聚能, 进而提升了硬段微区的抗张强度和弹性模量。当涂层遭受冲蚀



时,在涂层表面的硬段抵抗磨粒磨损,冲击功通过硬段向内传递给涂层内部的弹性态的软段,软段分子链吸收冲击能量,整体提高了涂层的耐气蚀磨损性<sup>[22]</sup>。从图 4 和图 5 中可以看出,在涂层表面存在大量突起结构,原因是表面能较低的氟碳链向表层迁移,形成了微纳米级突起结构,在涂层表面形成近似荷叶表面的疏水膜,从而使涂层的耐水性增强。近表层键能较高的 C—F 链具有高强度和耐水性<sup>[23-24]</sup>,阻止磨损继续深入涂层。

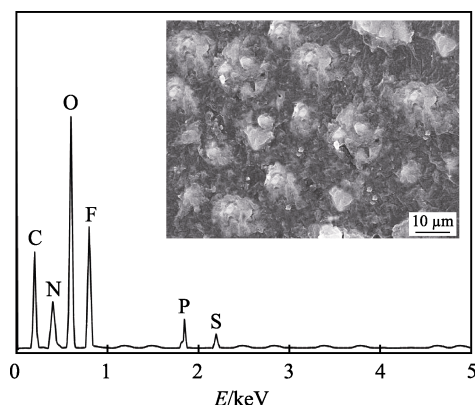


图 5 氟化聚氨酯的局部 EDS 能谱分析  
Fig.5 EDS Atlas of local FPU

### 3 结论

1) 通过全氟辛基乙醇 (TEOH-8) 与二苯基甲烷二异氰酸酯 (MDI) 反应,引入氟元素来制备疏水性的 FPU 涂层。

2) 衰减全反射-傅里叶变换红外光谱 (ATR-FTIR) 分析显示,在试样内部形成了不含亲水性—CH<sub>2</sub>OH 基团的 FPU。

3) 当 FPU 弹性涂层受到冲蚀时,在伸长率为 10% 的条件下,涂层微观相间的动态协同效应得到提高,抗冲蚀磨损性能较好。

4) 耐气蚀磨损试验表明, FPU 涂层的实际空蚀量  $C$  为  $0.9313 \times 10^{-3} \text{ kg}$ , 小于根据运行时间计算的空蚀保证量  $C_n$ , 达到了空蚀保证量的标准,抗磨能力相对合金提高了 44.68%。

5) 通过扫描电镜 (SEM) 和能谱分析可知: 涂层近表层键能较高的 C—F 链具有高强度和耐水性,阻止磨损继续深入涂层。

#### 参考文献:

[1] 顾四行,贾瑞旗,张弋扬,等. 水轮机磨蚀与防治[J]. 水利水电工程设计, 2011, 30(1): 39-43.  
GU Si-xing, JIA Rui-qi, ZHANG Yi-yang, et al. Abrasion and prevention of turbine[J]. Design of water resources & hydroelectric engineering, 2011, 30(1): 39-43.

[2] GOOCH D J. Materials issues in the renewable energy power generation[J]. International materials reviews, 2000, 45(1): 1-14  
[3] SUN Y, BELL T. Dry sliding wear resistance of low temperature plasma carburised austenitic stainless steel[J]. Wear, 2002, 253: 689-693.  
[4] 曲颖. 国内外重防腐涂料现状及发展方向[J]. 化学工业, 2013, 31(8): 25-35.  
QU Ying. The present situation and developing direction of heavy-duty coating at home and abroad[J]. Chemical industry, 2013, 31(8): 25-35.  
[5] 冯建东, 齐育红, 杨帆, 等. 硬段含量对 TDI-BDO-PPG 水性聚氨酯涂层穴蚀性能的影响[J]. 表面技术, 2017, 46(10): 9-14.  
FENG Jian-dong, QI Yu-hong, YANG Fan, et al. Effects of hard-segment content on cavitation property of TDI-BDO-PPG waterborne polyurethane coating[J]. Surface technology, 2017, 46(10): 9-14.  
[6] 杨飞, 朱立群, 李春雨, 等. 氟改性和硅改性丙烯酸聚氨酯涂层的制备及环境行为[J]. 表面技术, 2015, 44(2): 19-23.  
YANG Fei, ZHU Li-qun, LI Chun-yu, et al. Preparation of fluorinated and silicone acrylic polyurethane coatings and their environmental behaviors[J]. Surface technology, 2015, 44(2): 19-23.  
[7] MOHOLKAR V S, SENTHIL K P, PANDIT A B. Hydrodynamic cavitation for sonochemical effects[J]. Ultrasonics sonochemistry, 1999, 6: 53-65.  
[8] LI Zhi-hua, SHEN Yu-ting, ZHENG Chengg, et al. Preparation and properties of fluorosilicone polyether polyurethane underwater acoustically transparent encapsulant[J]. Materials today communications, 2019, 19: 402-406.  
[9] ZHOU Yi, LIU Can-pei, GAO Ju, et al. A novel hydrophobic coating film of water-borne fluoro-silicon polyacrylate polyurethane with properties[J]. Progress in organic coatings, 2019, 134: 134-144.  
[10] CHATTOPADHYAY D K, KVS N Raju. Structural engineering of polyurethane coatings for high performance applications[J]. Progress in polymer science, 2007, 32(3): 352-418.  
[11] 张瑞珠, 卢伟, 严大考, 等. 疏水性含氟聚氨酯的合成及其耐气蚀磨损性能的研究[J]. 高分子学报, 2015(7): 808-818.  
ZHANG Rui-zhu, LU Wei, YAN Da-kao, et al. Cavitation erosion resistant hydrophobic fluorinated polyurethane[J]. Acta polymerica sinica, 2015(7): 808-818.  
[12] 张超, 郭述忠, 汪伟志, 等. 含氟聚合物修饰碳纳米管及其聚氨酯复合疏水膜的研究[J]. 化学学报, 2009(9): 1001-1007.  
ZHANG Chao, GUO Shu-zhong, WANG Wei-zhi, et al. Fluorinated multi-walled carbon nanotubes and fabrication of polyurethane composite films with hydrophobic surface[J]. Acta chimica sinica, 2009(9): 1001-1007.  
[13] 江艳, 沈怡, 武培怡. ATR-FTIR 光谱技术在聚合物膜研究中的应用[J]. 化学进展, 2007(1): 173-185.  
JIANG Yan, SHEN Yi, WU Pei-yi. Application of ATR-

- FTIR spectroscopy in polymer film study[J]. Progress in chemistry, 2007(1): 173-185.
- [14] 江治, 袁开军, 李疏芬, 等. 聚氨酯的 FTIR 光谱与热分析研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2006(4): 624-628.  
JIANG Zhi, YUAN Kai-jun, LI Shu-fen, et al. Study of FTIR Spectra and thermal analysis of polyurethane[J]. Spectroscopy and spectral analysis, 2006(4): 624-628.
- [15] 杨灿, 姜京哲. 疏水支链水性聚氨酯的制备及性能研究[J]. 涂料工业, 2013, 43(7): 1-6.  
YANG Can, JIANG Jing-zhe. Preparation and properties of waterborne polyurethane with hydrophobic branched chain[J]. Paint & coatings industry, 2013, 43(7): 1-6.
- [16] Malshe V C. Fluorinated acrylic copolymers Part II: Polymeric surfactants[J]. Progress in organic coatings, 2005, 53(3): 212-216.
- [17] 钟发春, 傅依备, 尚蕾, 等. 聚氨酯弹性体的结构与力学性能[J]. 材料科学与工程学报, 2003(2): 211-214.  
ZHONG Fa-chun, FU Yi-bei, SHANG Lei, et al. Structure and mechanical properties of polyurethane elastomer[J]. Journal of materials science and engineering, 2003(2): 211-214.
- [18] THOMAS R R. Low free energy surfaces using blends of fluorinated acrylic copolymer and hydrocarbon acrylic copolymer latexes[J]. Macromolecules, 2000, 33(23): 8828-8841.
- [19] 邸春阳. 喷涂型聚氨酯/聚脲耐磨材料的制备及性能研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工程大学, 2012.
- DI Chun-yang. Preparation and study of spraying polyurethane/polyurea material with wearlessness[D]. Harbin: Harbin Engineering University, 2012.
- [20] 黄志辉, 包永忠. 可控/活性自由基聚合制备含氟聚合物研究进展[J]. 化工生产与技术, 2012, 19(6): 1-7.  
HUANG Zhi-hui, BAO Yong-zhong. Research progress on fluoropolymers prepared by controlled/activity radical polymerization[J]. Chemical production and technology, 2012, 19(6): 1-7.
- [21] BAI C Y, ZHANG X Y, DAI J B. Synthesis and characterization of PDMS modified UV-curable waterborne polyurethane dispersions for soft tact layers[J]. Progress in organic coatings, 2007, 60(1): 63-68.
- [22] 卢伟. 氟化聚氨酯弹性耐气蚀涂层的组织及性能分析[D]. 郑州: 华北水利水电大学, 2016.  
LU WEI. Study on Microstructure and properties of fluorinated polyurethane elastic coating the corrosion[D]. Zhengzhou: North China of Water Resources and Electric Power, 2016.
- [23] 罗向东, 徐坚, 唐文红, 等. 氟化聚氨酯的合成和表征[J]. 高分子通报, 2001(4): 57-63.  
LUO Xiang-dong, XU Jian, TANG Wen-hong, et al. Synthesis and characterization of fluoro-modified polyurethane[J]. Polymer bulletin, 2001(4): 57-63.
- [24] DAI J B. A new core-shell type fluorinated acrylic and siliconated polyurethane hybrid emulsion[J]. Journal of coatings technology and research, 2007, 4(3): 283-288.

(上接第 191 页)

- [29] 卫中山. MEVVA 离子注入钛合金抗疲劳制造的基础研究[D]. 南京: 南京航空航天大学, 2003.  
WEI Zhong-shan. Fundamental research on MEVVA Ion Implantation for anti-fatigue manufacture of titanium alloy[D]. Nanjing: Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, 2003.
- [30] 朱永奎. 纯钛与钛合金及其氮离子注入层的扭动微动行为研究[D]. 成都: 西南交通大学, 2013.  
ZHU Yong-kui. Study on torsional fretting behaviors of pure titanium and titanium alloys and their nitrogen ion implantation layers[D]. Chengdu: Southwest Jiaotong University, 2013.
- [31] ZHAO C, LI W, ZHAO S, et al. Effect of La addition on the microstructure and martensitic transformation of Ni-Ti-La alloys[J]. Vacuum, 2017, 137: 169-174.
- [32] YANG L, LIU C, WEN M, et al. Small atoms as reinforced agent for both hardness and toughness of Group-VIB transition metal films[J]. Journal of alloys and compounds, 2018, 735: 1105-1110.
- [33] SLATER J C. Atomic radii in crystals[J]. The journal of chemical physics, 1964, 41(10): 3199-204.
- [34] 李逢昆. TC18 钛合金表面离子注入 Zr、Cr 元素工艺及改性层力学性能研究[D]. 南京: 南京航空航天大学, 2019.  
LI Feng-kun. Study on the process of Zr and Cr implantation and the mechanical properties of implanted layer on the surface of TC18 titanium alloy[D]. Nanjing: Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, 2019.
- [35] TIAN B, YUE W, FU Z, et al. Surface properties of Mo-implanted PVD TiN coatings using MEVVA source[J]. Applied surface science, 2013, 280: 482-488.
- [36] 戴宪军. 300M 钢离子注 Cr 工艺及改性层性能研究[D]. 南京: 南京航空航天大学, 2018.  
DAI Xian-jun. Preparation and properties of Cr modification layer on 300M by ion implantation[D]. Nanjing: Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, 2018.
- [37] 吕长乐, 何卫锋, 徐伟胜, 等. 恒定动能  $\text{Si}_3\text{N}_4$  颗粒重复冲击不同厚度 TiN/Ti 涂层损伤特征对比分析[J]. 表面技术, 2018, 47(12): 205-213.  
LYU Chang-le, HE Wei-feng, XU Wei-sheng, et al. Comparative analysis of cycling impact damage characteristics of TiN/Ti coatings with different thickness under constant kinetic energy  $\text{Si}_3\text{N}_4$  particles mode[J]. Surface technology, 2018, 47(12): 205-213.
- [38] ZHANG X, TIAN X B, ZHAO Z W, et al. Evaluation of the adhesion and failure mechanism of the hard CrN coatings on different substrates[J]. Surface and coatings technology, 2019, 364: 135-143.
- [39] CAO X, HE W, LIAO B, et al. Sand particle erosion resistance of the multilayer gradient TiN/Ti coatings on Ti6Al4V alloy[J]. Surface and coatings technology, 2019, 365: 214-21.
- [40] EICHNER D, SCHLIETER A, LEYENS C, et al. Solid particle erosion behavior of nanolaminated  $\text{Cr}_2\text{AlC}$  films [J]. Wear, 2018, 402-403: 187-195.