

# 两种水性聚氨酯涂层在 3 种加速老化试验中的性能对比

张晨<sup>1</sup>, 朱占勃<sup>2</sup>, 赵景茂<sup>2</sup>

(1. 国家石油天然气管网集团有限公司 华南分公司, 广州 510620;  
2. 北京化工大学 材料科学与工程学院, 北京 100029)

**摘要:** **目的** 研究目前水性涂料中两种应用广泛的水性脂肪族聚氨酯涂层与水性丙烯酸聚氨酯涂层的耐候性与防腐性能的差异, 探讨加速老化方法对涂层性能的影响。**方法** 利用 3 种加速老化试验(中性盐雾、紫外-冷凝以及中性盐雾-紫外冷凝循环试验)对涂层进行 240 d 的加速老化。通过涂层的失光率、色差以及红外吸收光谱变化, 研究涂层老化情况。利用交流阻抗法判断涂层防腐性能强弱, 分析两种涂层体系在不同加速老化试验中的性能变化。**结果** 在各加速老化试验条件下, 水性脂肪族聚氨酯涂层相比于水性丙烯酸聚氨酯涂层, 失光率与色差变化小, 阻抗下降较少, 涂层基体官能团分解程度小, 说明水性脂肪族聚氨酯涂层老化程度小, 防腐性能更好。3 种老化加速试验对涂层阻抗影响顺序为: 中性盐雾试验>循环试验>紫外-冷凝试验。对涂层色差、失光率影响顺序为: 紫外-冷凝试验>循环试验、中性盐雾试验。**结论** 连续的盐雾渗透对涂层的防腐屏蔽性能影响最严重。紫外线对涂层官能团分解具有加速作用, 是涂层老化的主要原因。水性脂肪族聚氨酯涂层比水性丙烯酸聚氨酯涂层具有更好的耐候性以及防腐性能, 可以应用在强紫外线、高温热的环境。

**关键词:** 水性涂层; 脂肪族聚氨酯涂层; 丙烯酸聚氨酯涂层; 防腐性能; 老化

**中图分类号:** TG174.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2021)10-0330-07

**DOI:** 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2021.10.034

## Property Comparison of Two Water-based Polyurethane Coatings in Three Accelerated Aging Experiments

ZHANG Chen<sup>1</sup>, ZHU Zhan-bo<sup>2</sup>, ZHAO Jing-mao<sup>2</sup>

(1. South China Branch, PipeChina Co., Ltd., Guangzhou 510620, China;  
2. School of Materials Science and Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

**ABSTRACT:** This paper studied the difference in corrosion resistance of two kinds of water-based aliphatic polyurethane and water-based acrylic polyurethane coatings, which are widely used in water-based coatings. The effect of accelerated aging methods

收稿日期: 2020-12-21; 修订日期: 2021-04-21

Received: 2020-12-21; Revised: 2021-04-21

作者简介: 张晨(1989—), 男, 博士, 高级工程师, 主要研究方向为腐蚀与防护、成品油管道运行管理。

**Biography:** ZHANG Chen (1989—), Male, Doctor, Senior engineer, Research focus: corrosion and protection, product pipeline operation and management.

通讯作者: 赵景茂(1965—), 男, 博士, 教授, 主要研究方向为腐蚀与防护技术、水处理技术。

**Corresponding author:** ZHAO Jing-mao (1965—), Male, Doctor, Professor, Research focus: corrosion and protection technology, water treatment technology.

引文格式: 张晨, 朱占勃, 赵景茂. 两种水性聚氨酯涂层在 3 种加速老化试验中的性能对比[J]. 表面技术, 2021, 50(10): 330-336.

ZHANG Chen, ZHU Zhan-bo, ZHAO Jing-mao. Property comparison of two water-based polyurethane coatings in three accelerated aging experiments[J]. Surface technology, 2021, 50(10): 330-336.

on coating performance was discussed. Three tests (neutral salt spray, UV-condensation, and neutral salt spray-UV condensation cycle test) were used to accelerate the aging of the coating for 240 days. Study the aging of the coating through the loss of light, color difference, and infrared absorption spectrum changes; Use the AC impedance method to judge the anti-corrosion performance of the coating, and analyze the performance of the two coatings in different accelerated aging tests. The results show that the water-based aliphatic polyurethane coating has smaller changes in gloss loss and color difference, less impedance reduction, and weaker decomposition of the functional groups of the coating matrix compared with the water-based acrylic polyurethane coating. Aliphatic polyurethane coating has lower aging degree and better anti-corrosion performance. The order of the three kinds of accelerated aging tests on the coating AC impedance is: neutral salt spray test > cycle test > ultraviolet-condensation test; the order of influence on the color difference and loss of the coating is: ultraviolet-condensation test > cycle test, neutral salt fog test. Therefore, continuous salt spray penetration has the most serious impact on the shielding performance of the coating; Ultraviolet rays accelerate the decomposition of the functional group of the coating matrix, which is the main reason for the aging of the coating. Water-based aliphatic polyurethane coating has better weather resistance and corrosion resistance than water-based acrylic polyurethane coating, so it can be used in environments with strong ultraviolet rays and high humidity.

**KEY WORDS:** water-based coating; aliphatic polyurethane coating; acrylic polyurethane coating; anti-corrosion performance; aging

聚氨酯涂料具有优异的柔顺性、耐磨性、附着力、耐候性及耐化学性<sup>[1-3]</sup>, 广泛应用于建筑、地铁、管道、地面防水层等项目的施工, 是我国目前应用范围最广、用量最大的涂料<sup>[4-8]</sup>。虽然目前溶剂型涂料在国内市场仍占据较大份额, 但水性涂料已成为未来的主要发展方向。自从 2015 年 2 月以来, 国家出台了一系列 VOC 排放控制政策, 使得水性涂料的发展已是大势所趋<sup>[9]</sup>。水性涂料根据成膜物质不同分为不同种类, 成膜物质主要有水性丙烯酸树脂、水性聚氨酯树脂、水性醇酸树脂、水性环氧树脂等。其中, 水性聚氨酯涂料因为具有安全无污染、机械性能优异、相容性好及易改性等优势, 应用的范围越来越广, 种类也越来越多<sup>[10]</sup>。成膜物质种类对涂层性能有着很大影响, 曾有学者对不同涂料成膜物质的性能进行研究。如朱永华和林仲玉等人<sup>[11]</sup>曾研究了有机聚氨酯面漆与丙烯酸磁漆在人工加速老化试验中的表现, 对比了两种有机涂层耐候性的差异, 结果表明聚氨酯面漆抗紫外线的能力要比丙烯酸磁漆强, 聚氨酯面漆的抗渗水性能强于丙烯酸磁漆, 聚氨酯的综合性能强于丙烯酸磁漆。张岱远等人<sup>[12]</sup>选取两种水性涂料面漆进行主要成膜物质的化学成分分析和漆膜性能测试, 研究水性涂料中不同成膜物质对涂料综合性能的影响, 结果表明水性丙烯酸聚氨酯树脂在漆膜硬度、耐磨性、光泽度方面好于水性丙烯酸树脂。

水性丙烯酸聚氨酯漆与水性脂肪族聚氨酯漆是目前水性涂料中使用较广的两种水性漆, 而这两种水性漆在不同老化条件下的性能差异还没有人做过较系统的研究。本文选取了水性脂肪族聚氨酯漆与水性丙烯酸聚氨酯漆进行对比, 通过测试两种水性涂料在 3 种加速老化试验(中性盐雾、紫外-冷凝以及中性盐雾-紫外冷凝循环试验)中色差、失光率和红外吸收光谱特征峰的变化, 判断涂层老化情况, 用电化学交

流阻抗法, 对比两种水性涂层的防腐蚀性能差异, 探究了各加速老化试验对两种涂层性能的影响, 为水性涂料的使用及改进提供依据。

## 1 试验

### 1.1 涂层制备

试验所用基材为 Q235 钢板, 试样尺寸为 150 mm×70 mm×2 mm。试样经砂纸打磨后, 依次用丙酮、酒精除油, 吹干备用。钢板均依次涂覆底漆、中间漆和面漆。底漆均采用 THS13-70F 水性环氧富锌底漆, 中间漆均为 THS13-THS13-Z1000 水性环氧云铁中间漆, 面漆分别为水性丙烯酸聚氨酯面漆(用 STB 表示)和水性脂肪族聚氨酯面漆(用 SGB 表示)。干膜总厚度为 120~140 μm。

### 1.2 加速老化试验

3 种加速老化试验分别是紫外-冷凝试验、中性盐雾试验以及紫外-冷凝和中性盐雾循环试验。紫外-冷凝试验使用 B-UV-II 型紫外光耐候气候试验箱。紫外-冷凝循环周期为 8 h, 紫外辐射与冷凝 4 h 交替, 紫外光暴露温度为(60±3) °C, 辐射强度为 0.68 W/m<sup>2</sup>, 冷凝温度为(50±3) °C。中性盐雾试验使用 LYW-025 型盐雾腐蚀试验箱, 实验温度为 35 °C, 喷雾速率为 1~2 mL/h, 所使用的溶液为 5%NaCl 溶液, pH 保持在 6.5~7.2。循环试验是中性盐雾与紫外-冷凝试验 3 d 一交替, 试验条件按照上述单独老化方法进行。

### 1.3 测试方法

EIS 测试使用武汉科思特仪器有限公司的便携式涂层阻抗仪器, 测试频率范围为 10<sup>-1</sup>~10<sup>3</sup> Hz, 正弦波信号振幅为 10 mV, 测试 30 个点。测试以铂电极

为辅助电极,饱和甘汞电极为参比电极,试样为工作电极,电解质溶液是3.5%NaCl溶液。涂层色差值测试采用NR200型色差仪。涂层失光率测试采用NHG268三角度光泽度测量仪。每个涂层试样上随机选取5个点,测试后取其平均值。傅里叶红外光谱测试采用德国布鲁克公司生产的TENSOR27型傅里叶红外光谱仪,红外光谱范围为 $4000\sim 400\text{ cm}^{-1}$ 。

## 2 结果与分析

### 2.1 涂层失光率与色差变化

涂层老化过程中,涂膜基体官能团会发生分解,涂层表面逐渐变粗糙而失光或者变色<sup>[13]</sup>,故本文选用色差与失光率变化作为判断涂层老化程度的指标。图1是两种水性涂层体系在各加速老化试验中色差与失光率的变化。由图1可见,失光率与色差在实验初期

(前36天)变化缓慢,说明在初始阶段,涂层老化缓慢,之后失光率与色差开始明显增大,老化开始加速。到240 d时,循环试验中,两种面漆(STB、SGB)的失光率分别为25.3%、20.5%,色差分别为6.3%、4.5%;中性盐雾试验中,两种面漆的失光率分别为27.9%、19.5%,色差分别为7.5%、4.0%;紫外-冷凝试验中,两种面漆的失光率分别为32.0%、29.1%,色差分别为10.5%、6.4%。在各加速老化试验中,水性脂肪族聚氨酯面漆(SGB)的色差与失光率明显小于水性丙烯酸聚氨酯面漆(STB),说明水性脂肪族聚氨酯面漆老化程度低。另外,比较3种加速试验对老化的影响,从图1中曲线走势可以看出,紫外-冷凝试验中色差与失光率变化较大且持续增长,而其他两种老化试验中的失光率与色差变化少且变化缓慢,说明紫外-冷凝试验对涂层老化加速效果最明显。

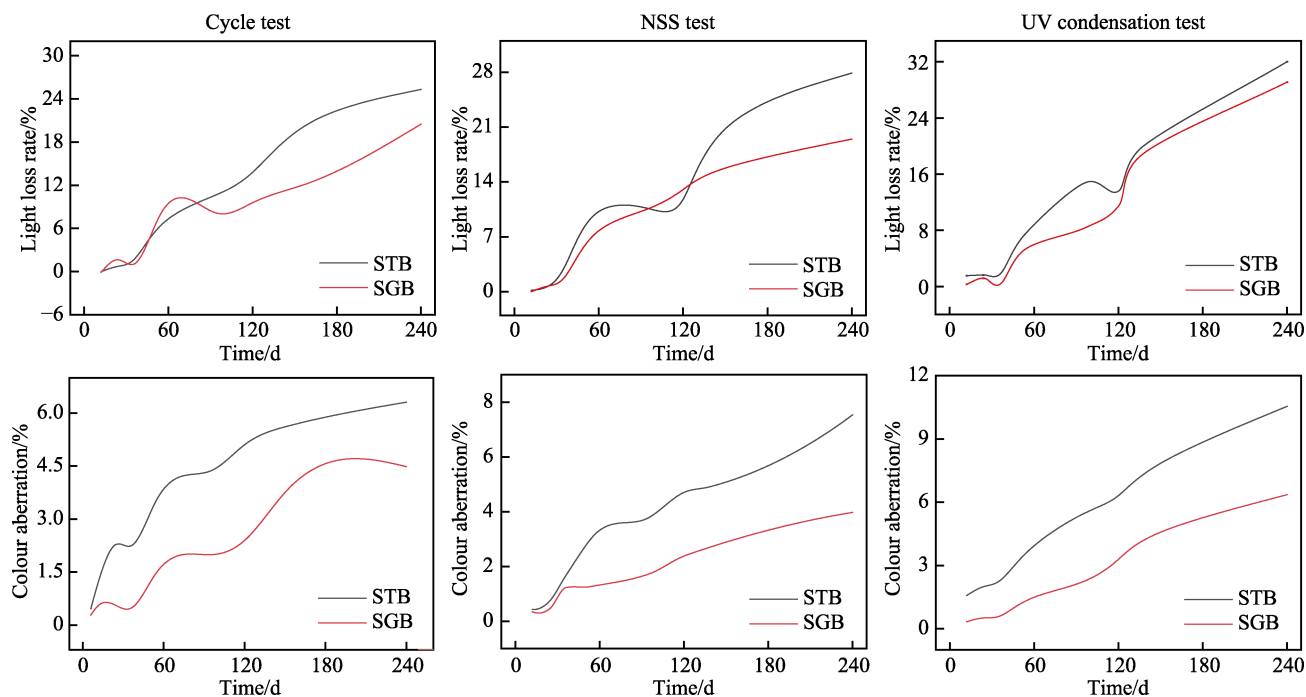


图1 两种涂层体系在各加速老化试验中的色差与失光率变化情况

Fig.1 The results of color difference and gloss loss of two coating systems in each accelerated aging experiment

### 2.2 电化学交流阻抗图谱分析

图2为两种涂层体系在各加速老化试验条件下的Bode图,低频阻抗反映了涂层的防护性能,低频阻抗越高,涂层屏蔽性能越好<sup>[14-15]</sup>。在3种加速老化试验中,两种涂层体系的阻抗都有不同程度的下降,水性丙烯酸聚氨酯面漆涂层阻抗下降得更快、更明显一些,说明水性丙烯酸聚氨酯面漆涂层防护性能受破坏更严重。图3是两种涂层体系在各加速老化试验进行240 d时的Nyquist图,图中容抗弧的半径代表了涂层的防护性能,半径越大,说明涂层防护性能越好。初始时,SGB的容抗弧半径更大一些,经过240 d的

加速老化,阻抗下降较慢。在3种加速老化试验中,水性脂肪族聚氨酯面漆涂层(SGB)的容抗弧半径都比水性丙烯酸聚氨酯面漆涂层(STB)更大,说明SGB涂层的屏蔽性能与耐腐蚀性能比STB好,SGB的防护性能更好。

从阻抗下降幅度可以看出各加速老化试验对涂层防护性能影响的大小。相同时间下,3种加速老化试验中,盐雾实验的阻抗下降最多,实验进行到240 d时,低频(0.1 Hz)阻抗随时间变化有明显下降,数量级降到 $10^5\ \Omega\cdot\text{cm}^2$ 左右。其次是循环试验,阻抗数量级降到 $10^5\sim 10^6\ \Omega\cdot\text{cm}^2$ 。紫外-冷凝试验阻抗变化最小,数量级保持在 $10^7\ \Omega\cdot\text{cm}^2$ 以上。由此可见,中性

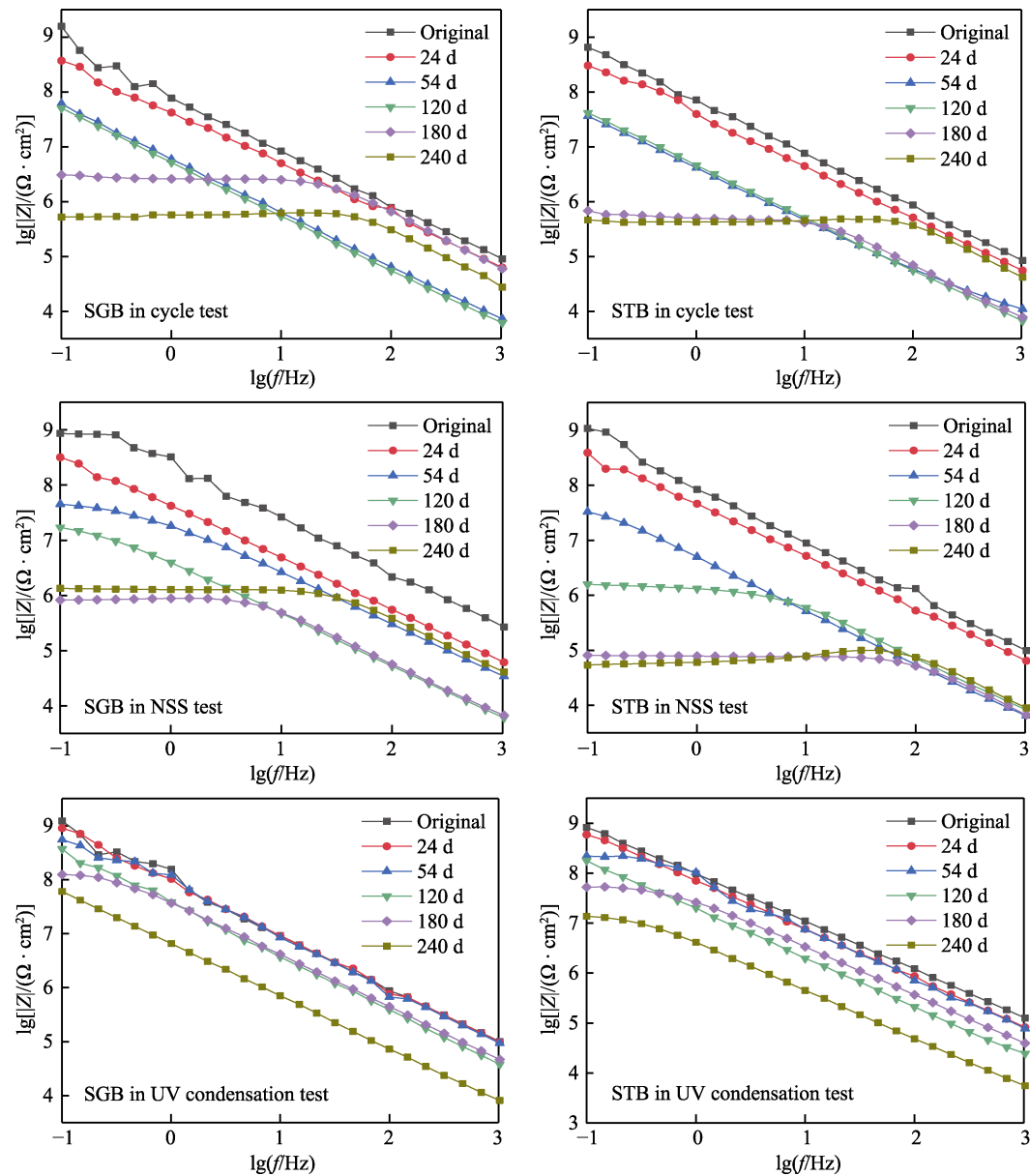


图 2 两种涂层体系在各加速老化试验条件下的 Bode 图  
Fig.2 Bode diagram of two coating systems under various accelerated aging test conditions

盐雾试验因为水分子与盐对涂层的渗透,对涂层破坏严重,导致涂层防护性能下降最多。紫外-冷凝试验因为一直处于干湿交替下,水分子进入有限,对涂层内部破坏作用小,所以对防护性能影响最小。

2.3 红外光谱分析

两种涂层体系在加速老化试验进行 240 d 时及初始时的红外吸收光谱如图 4 所示,主要峰位及特征峰见表 1。图 4a 是水性脂肪族聚氨酯面漆在 3 种老化试验中的红外吸收光谱图。在循环试验中,1691 cm<sup>-1</sup> 峰位处酰胺 C=O 峰明显减弱,2922 cm<sup>-1</sup> 峰位 C—H 吸收峰增强,1020 cm<sup>-1</sup> 处 C—O 吸收峰增强。而在中性盐雾与紫外-冷凝试验中,1724 cm<sup>-1</sup> 峰位处酯 C=O 峰明显减弱,3402 cm<sup>-1</sup> 处 N—H 峰位增强<sup>[16-18]</sup>,其

表 1 两种涂层体系红外吸收光谱主要峰位及特征峰  
Tab.1 The main peak positions and characteristic peaks of the infrared absorption spectra of the two coating systems

Peak/cm <sup>-1</sup>	Characteristic peak
3402, 3419	N—H and O—H Stretching vibration peak
2922, 2935	C—H Stretching vibration peak
2354, 2349	N—H Stretching vibration peak
1724, 1722	Ester C=O Stretching vibration peak
1691, 1693	Amide C=O Stretching vibration peak
1515	C—N, N—H bending vibration
1446, 1454	C—H bending vibration
1242, 1238	C—O Stretching vibration peak
1085, 1082	Aliphatic ether —O— symmetrical vibration peak
1020, 1031	C—O Stretching vibration peak

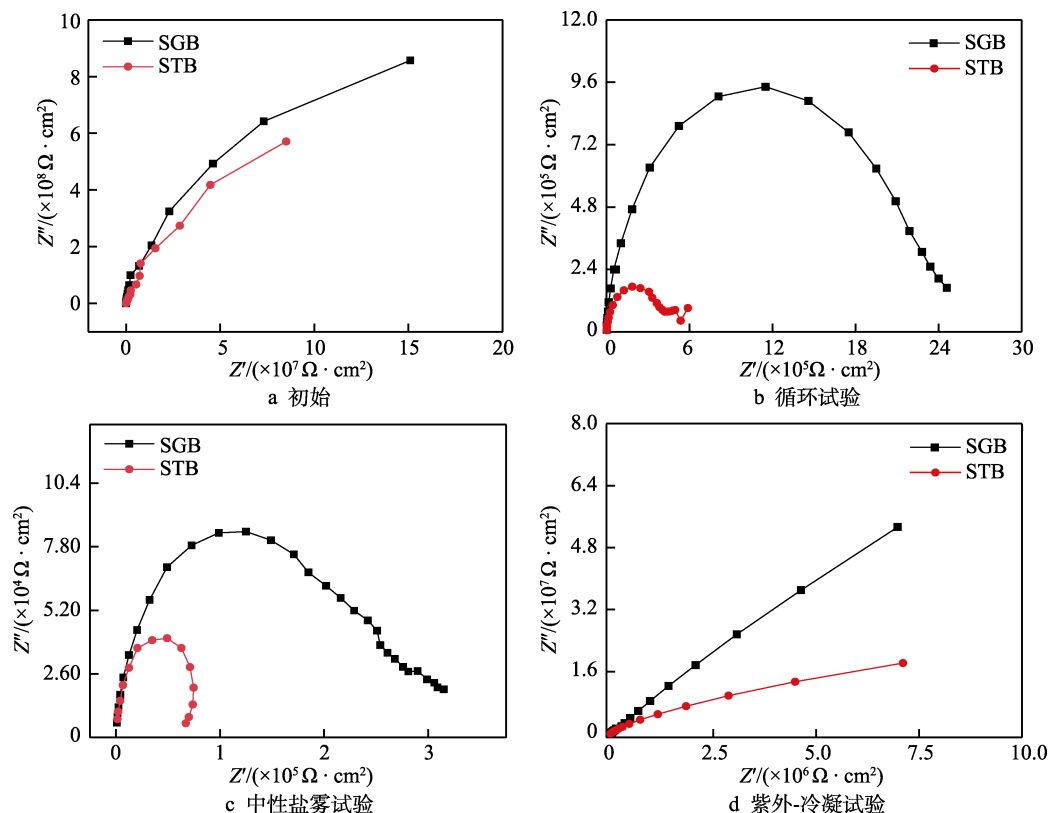


图3 两种涂层体系在各加速老化试验进行到240 d的Nyquist图

Fig.3 Nyquist diagram of two coating systems in each accelerated test for 240 days: (a) initial Nyquist diagram, (b) cycle test Nyquist diagram, (c) neutral salt spray test Nyquist diagram, (d) UV-condensation test Nyquist diagram

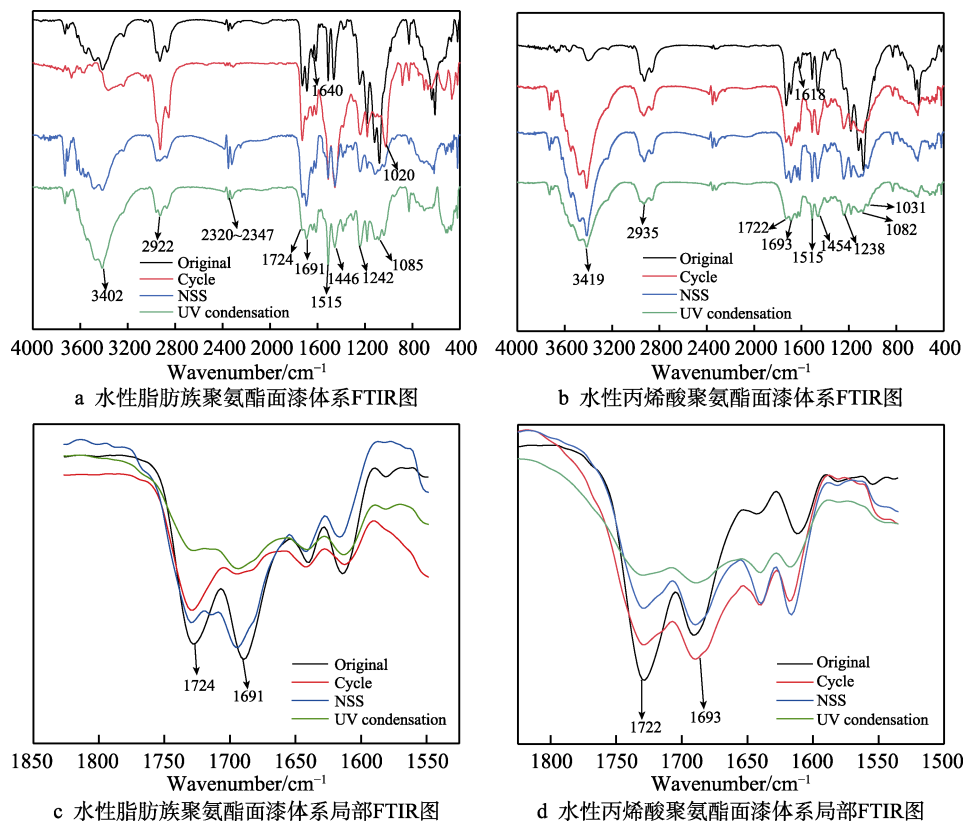


图4 两种涂层体系在3种加速老化试验中的红外吸收光谱图

Fig.4 The Infrared absorption spectra of two coating systems in three accelerated aging test: (a) FTIR diagram of waterborne aliphatic polyurethane topcoat system; (b) FTIR diagram of waterborne acrylic polyurethane finish system; (c) Partial FTIR diagram of waterborne aliphatic polyurethane topcoat system; (d) Partial FTIR diagram of waterborne acrylic polyurethane topcoat system

他峰位没有明显变化。图 4b 是水性丙烯酸聚氨酯面漆体系在 3 种老化试验中的红外吸收光谱图,  $1722\text{ cm}^{-1}$  和  $1082\text{ cm}^{-1}$  处酯  $\text{C}=\text{O}$  峰和脂肪醚  $-\text{O}-$  明显减弱,  $3419\text{ cm}^{-1}$  和  $1031\text{ cm}^{-1}$  处  $\text{N}-\text{H}$  和  $\text{C}-\text{O}$  峰位增强, 其他峰位没有明显变化。

聚氨酯涂层老化主要是氨基甲酸酯的断裂, 有两种断裂形式<sup>[19-20]</sup>: 一种是  $\text{C}-\text{N}$  键断裂, 生成氨基自由基和烷基自由基, 并释放出  $\text{CO}_2$ ; 另一种是  $\text{C}=\text{O}$  键断裂生成氨基甲酰自由基和烷氧基自由基, 而氨基甲酰自由基分解成氨基自由基和  $\text{CO}_2$ 。从上述峰位变化可见, 两种涂层体系  $\text{C}=\text{O}$  峰位都有不同程度的减弱, 并且  $\text{N}-\text{H}$  和  $\text{C}-\text{O}$  的峰位增强, 说明这两种涂层老化是  $\text{C}=\text{O}$  分解, 生成了  $\text{N}-\text{H}$  和  $\text{C}-\text{O}$  键, 老化机理以第 2 种为主。

结合失光率、色差、电化学交流阻抗和红外吸收光谱结果, 分析 3 种加速老化试验中涂层老化过程的差异。紫外-冷凝试验中, 面漆受破坏最严重, 但是涂层始终在高温干湿交替下, 水分子与盐进入涂层破坏有限, 因此色差与失光率下降明显, 但是阻抗却下降少, 涂层的屏蔽性能仍然保持较好, 可以起到防护作用。中性盐雾试验相比单独紫外-冷凝试验, 水分子与盐对面漆表面的渗透与破坏更多, 所以阻抗下降得比紫外-冷凝试验多, 涂层屏蔽性能变差, 防护性能大大降低。循环试验因为是中性的盐雾试验和紫外-冷凝试验交替进行, 存在高低温和干湿交替过程, 水分子与盐对面漆的破坏作用相对于中性盐雾试验较小, 阻抗下降的幅度相对中性盐雾试验少, 即涂层还有一定的屏蔽性能。

### 3 结论

1) 对比失光率、色差、红外吸收光谱以及电化学阻抗测试结果, 水性脂肪族聚氨酯涂层综合性能优于水性丙烯酸聚氨酯涂层, 在 3 种老化加速实验中老化程度相对更小, 耐腐蚀性能也更好, 因此水性脂肪族聚氨酯涂层比水性丙烯酸聚氨酯涂层更适应强紫外线、高湿热环境。

2) 根据两种水性涂层在各加速老化试验中的表现, 研究了 3 种加速老化试验对两种涂层体系性能的影响。3 种加速老化试验对涂层防腐屏蔽性能影响顺序为: 中性盐雾试验 > 循环试验 > 紫外-冷凝试验。对涂层老化影响顺序为: 紫外-冷凝试验 > 循环试验、中性盐雾试验。

#### 参考文献:

- [1] 卢建华, 傅丹. 水性聚氨酯涂料的研究进展[J]. 胶体与聚合物, 2018, 36(1): 46-48.
- LU Jian-hua, FU Dan. Research progress of waterborne

- polyurethane coatings[J]. Chinese journal of colloid & polymer, 2018, 36(1): 46-48.
- [2] 曾宪光, 龚敏, 刘朝辉, 等. 水性聚氨酯涂料的研究现状[J]. 电镀与涂饰, 2018, 37(22): 1060-1067.
- ZENG Xian-guang, GONG Min, LIU Chao-hui, et al. Current status of research on waterborne polyurethane coatings[J]. Electroplating & finishing, 2018, 37(22): 1060-1067.
- [3] 袁天梦, 张博晓, 田军, 等. 水性聚氨酯防腐涂料的研究现状[J]. 现代涂料与涂装, 2017, 20(2): 31-34, 37.
- YUAN Tian-meng, ZHANG Bo-xiao, TIAN Jun, et al. Research status on waterborne polyurethane anti-corrosive coatings[J]. Modern paint & finishing, 2017, 20(2): 31-34, 37.
- [4] SUN Zhe, FAN Hao-jun, CHEN Yi, et al. Synthesis of self-matting waterborne polyurethane coatings with excellent transmittance[J]. Polymer international, 2018, 67(1): 78-84.
- [5] 贺玉平, 彭时贵, 孙汉洲. 铝合金用水性聚氨酯涂料的研制[J]. 腐蚀与防护, 2015, 36(12): 1146-1149.
- HE Yu-ping, PENG Shi-gui, SUN Han-zhou. Preparation of waterborne polyurethane coating for aluminum alloy[J]. Corrosion & protection, 2015, 36(12): 1146-1149.
- [6] BOTON L, PUGUAN J M, LATIF M, et al. Synthesis and properties of quick-drying UV-curable hyperbranched waterborne polyurethane coating[J]. Progress in organic coatings, 2018, 125: 201-206.
- [7] LI Rui, SHAN Zhi-hua. Enhancement of thermal conductivity of PEG-PPG-based waterborne polyurethane coating by incorporating ordered polyethylene glycol fragment[J]. Polymer testing, 2018, 69: 125-132.
- [8] JEONG J H, HAN Y C, YANG J H, et al. Waterborne polyurethane modified with poly(ethylene glycol) macromer for waterproof breathable coating[J]. Progress in organic coatings, 2017, 103: 69-75.
- [9] 张驰, 岑日强. 环保防腐涂料开发的技术难点与实施对策[J]. 涂层与防护, 2019, 40(10): 14-19.
- ZHANG Chi, CEN Ri-qiang. Innovation challenges and countermeasures of environmental friendly anticorrosive coatings[J]. Coating and protection, 2019, 40(10): 14-19.
- [10] 梁西振. 水性聚氨酯涂料技术研究进展[J]. 化工设计通讯, 2020, 46(11): 33-34.
- LIANG Xi-zhen. Progress in waterborne polyurethane coatings[J]. Chemical engineering design communications, 2020, 46(11): 33-34.
- [11] 朱永华, 姚敬华, 林仲玉, 等. 用人工加速老化法比较聚氨酯面漆和丙烯酸磁漆的性能[J]. 材料保护, 2005, 38(5): 57-59, 79.
- ZHU Yong-hua, YAO Jing-hua, LIN Zhong-yu, et al. Artificial accelerated aging (UV) method for performance comparison of organic coatings[J]. Materials protection, 2005, 38(5): 57-59, 79.
- [12] 张岱远, 申黎明, 闫小星. 水性聚氨酯丙烯酸树脂和聚丙烯酸酯面漆漆膜性能评价[J]. 林业工程学报, 2017,



- 2(5): 138-142.  
ZHANG Dai-yuan, SHEN Li-ming, YAN Xiao-xing. Evaluation of film performances of waterborne polyurethane acrylate and waterborne polyacrylate[J]. Journal of forestry engineering, 2017, 2(5): 138-142.
- [13] 王磊. 水性聚氨酯涂料技术的发展研究论述[J]. 化工管理, 2018(17): 163.  
WANG Lei. Development of waterborne polyurethane coating technology[J]. Chemical enterprise management, 2018(17): 163.
- [14] 胡建文, 李晓刚, 高瑾. 有机涂层室内加速实验的对比[J]. 北京科技大学学报, 2009, 31(3): 381-387.  
HU Jian-wen, LI Xiao-gang, GAO Jin. Comparison of laboratory accelerated weathering tests for organic coatings [J]. Journal of University of Science and Technology Beijing, 2009, 31(3): 381-387.
- [15] 张寒露, 左禹, 曹京宜, 等. 利用 EIS 研究环氧防锈涂层实验室模拟实验和实海浸泡实验相关性[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2016, 28(4): 332-336.  
ZHANG Han-lu, ZUO Yu, CAO Jing-yi, et al. Correlation of corrosion severity on epoxy coating induced by laboratory simulation test and real seawater immersion test[J]. Corrosion science and protection technology, 2016, 28(4): 332-336.
- [16] 胡明涛, 鞠鹏飞, 赵旭辉, 等. 不同加速试验对环氧/聚氨酯涂层失效机制的影响[J]. 化工学报, 2018, 69(8): 3548-3556.  
HU Ming-tao, JU Peng-fei, ZHAO Xu-hui, et al. Effects of different accelerated tests on failure process of epoxy/polyurethane coating[J]. CIESC journal, 2018, 69(8): 3548-3556.
- [17] 黄虹. 无溶剂脂肪族聚氨酯弹性涂料的制备与性能研究[D]. 北京: 机械科学研究总院, 2016.  
HUANG Hong. Research on preparation and properties of solvent-free aliphatic polyurethane elastic coating[D]. Beijing: China Academy of Machinery Science and Technology, 2016.
- [18] 李冰. 水性聚氨酯涂料的制备、改性及其性能研究[D]. 天津: 天津大学, 2006.  
LI Bing. Preparation, modification and research of performance of waterborne polyurethane coatings[D]. Tianjin: Tianjin University, 2006.
- [19] REK V, BRAVAR M, GOVORČIN E, et al. Mechanical and structural studies of photo-degraded polyurethane[J]. Polymer degradation and stability, 1989, 24(4): 399-411.
- [20] CHARMEAU J Y, KIENTZ E, HOLL Y. Adhesion of latex films influence of surfactants[J]. Progress in organic coatings, 1996, 27(1-4): 87-93.
- (上接第 329 页)
- [18] JAKOBSEN J, JENSEN M, ANDREASEN J H. Thermo-mechanical characterisation of in-plane properties for CSM E-glass epoxy polymer composite materials Part 1: Thermal and chemical strain[J]. Polymer testing, 2013, 32(8): 1350-1357.
- [19] MINTY R F, THOMASON J L, YANG Liu, et al. Development and application of novel technique for characterising the cure shrinkage of epoxy resins[J]. Polymer testing, 2019, 73: 316-326.
- [20] 窦宝捷, 付英奎, 高秀磊, 等. 氟化石墨烯对环氧树脂涂层耐蚀性能的影响[J]. 表面技术, 2020, 49(8): 241-248.  
DOU Bao-jie, FU Ying-kui, GAO Xiu-lei, et al. Effect of fluorographene on corrosion resistance of epoxy resin coating[J]. Surface technology, 2020, 49(8): 241-248.
- [21] WANG Ming-ye, MA Li-chun, SHI Long-long, et al. Chemical grafting of nano-SiO<sub>2</sub> onto graphene oxide via thiol-ene click chemistry and its effect on the interfacial and mechanical properties of GO/epoxy composites[J]. Composites science and technology, 2019, 182: 107751.
- [22] 邢蕊, 杨晓宇, 李安阳. 医用 Mg-Zn-Ca 镁合金的腐蚀与力学性能研究[J]. 新技术新工艺, 2020(2): 6-9.  
XING Rui, YANG Xiao-yu, LI An-yang. Research on corrosion and mechanical properties of Mg-Zn-Ca magnesium alloy for medical application[J]. New technology & new process, 2020(2): 6-9.
- [23] 楚景慧, 佟立波, 江忠浩. 氧化石墨烯/硅烷自组装涂层对镁合金耐腐蚀和耐磨损性能的影响[J]. 表面技术, 2019, 48(3): 62-68.  
CHU Jing-hui, TONG Li-bo, JIANG Zhong-hao. Effect of graphene oxide/silane self-assemble coating on corrosion and wear resistance of Mg alloy[J]. Surface technology, 2019, 48(3): 62-68.
- [24] POURHASHEM S, VAEZI M R, RASHIDI A, et al. Exploring corrosion protection properties of solvent based epoxy-graphene oxide nanocomposite coatings on mild steel[J]. Corrosion science, 2017, 115: 78-92.
- [25] 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.
- [26] TONG L B, ZHANG J B, XU C, et al. Enhanced corrosion and wear resistances by graphene oxide coating on the surface of Mg-Zn-Ca alloy[J]. Carbon, 2016, 109: 340-351.
- [27] CHU J H, TONG L B, WEN M, et al. Inhibited corrosion activity of biomimetic graphene-based coating on Mg alloy through a cerium intermediate layer[J]. Carbon, 2020, 161: 577-589.
- [28] YE Yu-wei, ZHANG Da-wei, LIU Tong, et al. Improvement of anticorrosion ability of epoxy matrix in simulate marine environment by filled with superhydrophobic POSS-GO nanosheets[J]. Journal of hazardous materials, 2019, 364: 244-255.