第 38 卷 第 6 期
2025 年 6 月

高 分 子 通 报
POLYMER BULLETIN

Vol. 38, No. 6
June, 2025

·研究论文·

一种缺陷可检测聚氨酯底涂剂的制备及应用研究

杨慧敏 孙思航 杨婉婷 王伟 张渊博 尚小红 王世伟*

(长春工业大学化学工程学院，长春 130012)

摘要：为了解决在汽车安装和使用过程中，被密封胶覆盖的底涂剂缺陷难以检测的问题，本研究以氧化石墨烯以及含有萘环的聚氨酯为原料，通过构建π-π共轭体系，成功合成了一种高性能导电聚氨酯底涂剂(MCPU-GO)。通过红外光谱分析、力学性能及导电性能的表征，结果表明该底涂剂的粘接强度可达到1.03 MPa (Henkel为0.8 MPa)，表干时间小于2 min，电阻为4.2×10^5 Ω。此外，该底涂剂能通过检测其局部或者整体的底涂剂涂层电流/电阻数值的变化实现底涂层的破损检测，为汽车玻璃安装可靠性的检测提供了一种简单快捷的方法。这种缺陷可检测的聚氨酯底涂剂的制备方法具有良好的市场应用前景。

关键词：氧化石墨烯；聚氨酯；底涂剂；缺陷检测；汽车玻璃

Preparation and Application Research of a Defect-detectable Polyurethane Primer

YANG Hui-min, SUN Si-hang, YANG Wan-ting, WANG Wei, ZHANG Yuan-bo, SHANG Xiao-hong, WANG Shi-wei*

(*College of Chemical Engineering, Changchun University of Technology, Changchun 130012, China*)

Abstract: In order to solve the problem of difficulty in detecting the defects of primers covered by sealants during the installation and use of automobiles, this study used graphene oxide and polyurethane containing naphthalene rings as raw materials to independently synthesize a high-performance conductive polyurethane primer (MCPU-GO) by constructing a π-π conjugate system. Through infrared spectroscopy analysis and characterization of the mechanical and electrical conductivity properties, it was found that the adhesive strength of this primer can reach 1.03 MPa (Henkel's is 0.8 MPa), the surface drying time is less than 2 min, and the resistance is 4.2×10^5 Ω. It can detect damage to the primer layer by detecting changes in the current/resistance values of the local or overall primer coating, providing a simple and rapid method for detecting the reliability of automotive glass installations. The preparation method of this defect-detectable polyurethane primer has promising prospects for market applications.

Keywords: Graphene oxide; Polyurethane; Primer; Defect detection; Automotive glass

引用：杨慧敏, 孙思航, 杨婉婷, 王伟, 张渊博, 尚小红, 王世伟. 一种缺陷可检测聚氨酯底涂剂的制备及应用研究. 高分子通报, **2025**, 38(6), 922–930.

Citation: Yang, H. M.; Sun, S. H.; Yang, W. T.; Wang, W.; Zhang. Y. B.; Shang, X. H.; Wang, S. W. Preparation and application research of a defect-detectable polyurethane primer. *Polym. Bull.* (in Chinese), **2025**, 38(6), 922–930.

2024-12-23 收稿，2025-02-08 录用，2025-03-28 网络出版

基金项目：吉林省科技发展计划(项目号 YDZJ202501ZYTS307)，长春市高校院所中试遴选项目(项目号 24GXYSZZ09)

* 通信联系人：王世伟，E-mail: wangshiwei@ccut.edu.cn

doi: 10.14028/j.cnki.1003-3726.2025.24.389

聚氨酯密封胶常温下为膏体，黏度较大、对材料的浸润性不够，易造成粘接界面接触不良，并且密封胶中的异氰酸酯基易与空气中以及材料表面吸附的水分子反应生成CO_2，降低了粘接效果，这些问题严重影响了聚氨酯密封胶的应用[1,2]。此外，聚氨酯密封胶的表面能与玻璃的表面能相差较大，导致两者的相容性降低，从而引起接合处出现脱胶。湿固化聚氨酯底涂剂(WCPU)可以通过物理吸附和化学反应使2种不同的材料牢固地结合在一起，它的出现在一定程度上弥补了密封胶的不足。湿固化聚氨酯底涂剂具有强度高、机械性能优异以及表干快、黏度低、易操作等优点[3,4]，其表面能介于密封胶和玻璃之间，并且底涂剂中的异氰酸酯基能与密封胶中的氨基甲酸酯基反应，形成相对稳定的三维网状结构；底涂剂中含有的硅氧结构能够和玻璃表面的硅羟基发生缩合反应，使密封胶-底涂-玻璃能够实现紧密的结合，这种“桥梁”作用改善了聚氨酯密封胶的密封效果，有效弥补了密封胶浸润性差、接触不充分等方面的不足[5~8]。

在汽车玻璃的安装过程中，需要先将聚氨酯底涂剂涂覆在车窗玻璃的边缘以及玻璃与汽车框架的结合处，之后在底涂剂上涂一层聚氨酯密封胶，并将车窗玻璃与汽车框架安装固定。然而，涂覆密封胶后，底涂剂如果出现破损，操作人员很难判断底涂剂是否出现缺陷以及缺陷出现的位置。一旦底涂剂出现破损未及时修补，将导致汽车在行驶过程中出现噪声大、漏水等问题，甚至会引起汽车玻璃与车框粘接不稳，导致玻璃因震动出现裂缝、脱落等问题，极大地影响了车身整体的安全性与稳定性。目前汽车行业内主要采用敲击、触摸以及超声波检测[9]等方法对粘接部位的聚氨酯底涂剂缺陷进行判断，但这些方法存在对操作人员要求高、设备成本高以及检测的深度有限等缺点。因此，如何通过快速简单的方法实现高性能聚氨酯底涂剂的破损检测已成为目前的研究热点。

本研究制备了一种高性能导电聚氨酯底涂剂，将具有片层蜂窝状结构的氧化石墨烯(GO)[10~13]引入到湿固化聚氨酯底涂剂中。氧化石墨烯的二维结构可以在聚氨酯底涂剂中起到阻断裂纹扩展的作用[14]，增强聚氨酯材料的整体韧性和强度，并且氧化石墨烯表面的含氧基团能够为底涂剂中交联网络的形成提供更多的反应位点，促进共轭结构的形成，提升聚氨酯底涂剂的粘接强度[15,16]。本文自主制备的氧化石墨烯-湿固化聚氨酯底涂剂(MCPU-GO)的粘接性能达到了1.03 MPa，优于目前市场上具有代表性的产品Henkel底涂剂，MCPU-GO底涂剂的表干时间小于2 min，电阻降低为4.2×10^5 Ω，并且能够实现检测底涂层表面电流/电阻的变化判断聚氨酯底涂剂的表面状态的目的，为聚氨酯底涂剂的破损检测提供了一种快速便捷的检测方法。

1　实验部分

1.1　实验材料

工业级聚四氢呋喃二醇(PTMG-2000)、分析纯二月桂酸二丁基锡(DBTDL)、分析纯浓硫酸(H_2SO_4)、分析纯过氧化氢(H_2O_2)、分析纯盐酸(HCl)、分析纯硅烷偶联剂(KH-550、KH-560)、分析纯乙酸乙酯，购于国药集团有限公司；分析纯萘二异氰酸酯(NDI)、工业级1,4-丁二醇(BDO)，购于万华化学有限公司；PVB树脂，实验室自制；分析纯高锰酸钾($KMnO_4$)，天津市科密欧化学试剂有限公司；工业级石墨烯、分析纯聚乙烯吡咯烷酮(PVP)，购于苏州碳丰石墨烯科技有限公司；工业级炭黑，购于金能科技股份有限公司。

1.2　实验仪器

JEOLJSM-7610F型扫描电子显微镜(SEM)，日本JEOL公司；IS50型傅里叶红外光谱分析仪，美国Thermofisher Nicolet公司；Mastech my61型万用表，东莞华仪仪表科技公司；Keithley 2636A型SourceMeter，美国Keithley公司；KRUSS DSA30型接触角测试仪，东莞市惠仕仪器有限公司；QT-6201S型粘接强度试验机，苏州谦通仪器设备有限公司。

1.3　实验方法

聚氨酯预聚体的制备：将10 g PTMG-2000加入三口烧瓶中，升温到100~120 ℃，抽真空除水2~2.5 h，随后降温至40 ℃以下，在氮气氛围下，加入5.1 g的NDI和固含量0.1%的催化剂DBTDL，升温至70~80 ℃反应40 min左右，制得聚氨酯预聚体，充入保护气体后密封备用。

氧化石墨烯的制备：在氮气氛围下，先将3 g石墨烯和41 mL浓H_2SO_4加入三口烧瓶中搅拌均匀，并将三口烧瓶放置在冰水浴中冷却至2 ℃以下，之

后分次缓慢加入9 g $KMnO_4$，反应自然升温，并保持温度在35 ℃以下搅拌3~5 h，边搅拌边缓慢加入适量由去离子水配制的质量分数为30%的H_2O_2溶液，此时溶液由深棕色变为黄色，将混合物过滤并用10%的HCl溶液洗涤至pH=5，之后将洗涤所得固体在50 ℃下真空干燥24 h得到氧化石墨烯。

氧化石墨烯分散液的制备：取一个200 mL的锥形瓶，分别加入不同含量的氧化石墨烯和16 g的乙酸乙酯，再加入氧化石墨烯质量分数为0.1%的分散剂PVP，搅拌均匀后，在冰水浴中超声1 h制得氧化石墨烯的分散液。

WCPU-GO底涂剂的制备：取10 g聚氨酯预聚体倒入圆底烧瓶中，再加入上述制备的16 g氧化石墨烯分散液、5 g PVB树脂和14 g乙酸乙酯，超声分散20~30 min，将圆底烧瓶放入油浴锅中，在氮气氛围下，依次加入3 g炭黑和3 g KH-560搅拌20 min，升温到70~80 ℃在机械作用下搅拌研磨1 h，随后依次缓慢滴加1 g KH-550和3 g BDO，继续搅拌研磨4 h左右，降温出料，制得质量分数不同的WCPU-GO底涂剂。

1.4 分析与测试

采用SEM分析添加不同质量分数氧化石墨烯样品的表面形貌；采用红外光谱分析仪对样品的官能团进行衰减全反射(ATR)分析测试，在波数500~4000 cm^{-1}范围分析确认样品中所含基团。采用Keithley 2636A Source Meter对WCPU-GO底涂剂的电学特性进行了测试，并对得到的曲线进行线性拟合。采用Mastech my61型万用表对破损前后的WCPU-GO底涂剂进行了测试。采用KRUSS DSA30接触角测量仪对WCPU-GO底涂剂的疏水性进行了评估，设置分辨率为0.01 mN/m，水珠大小为3 μL。

力学性能测试：按照GB/T 1728-2020《漆膜、腻子膜干燥时间测定法》中指触法，将底涂剂涂刷一定时间后，通过轻触它的表面观察手套是否被污染的方法进行表干时间的测定；按照GB/T 7124-2008《胶黏剂拉伸剪切强度的测定》，对试样进行粘接性能测试，并对试样的3次测量结果取平均值和标准差；按照GB/T 16997-1997《胶黏剂主要破坏类型的表示法》进行破坏类型判定，破坏类型主要分为黏附破坏和内聚破坏。

附着力测试：按照GB/T 9286-2021《色漆和清漆划格试验》进行附着力测试，将WCPU-GO底涂剂刷涂在玻璃表面，厚度为(50±5) μm，在温度(23±2) ℃和相对湿度(50±5)%条件下至少固化16 h并使用系列导向装置进行试验。

2 结果与讨论

2.1 傅里叶红外光谱(FTIR)分析

采用FTIR光谱对实验材料氧化石墨烯进行测试并对添加不同含量氧化石墨烯的WCPU-GO底涂剂进行表征，结果如图1所示。

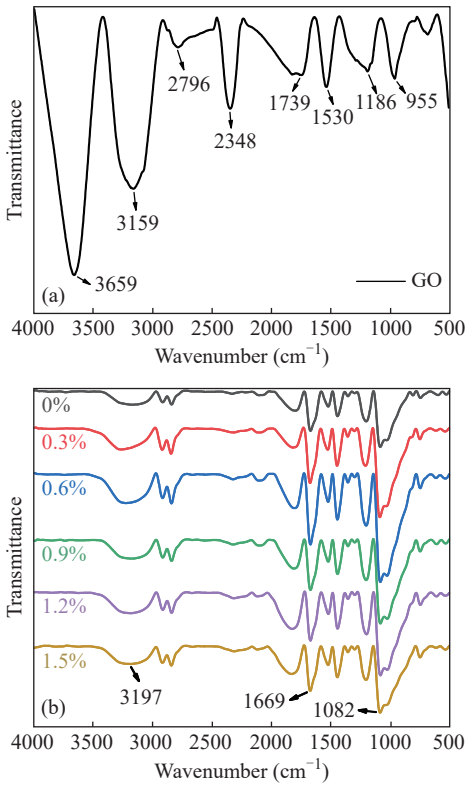


图1 (a) GO的红外光谱；(b)不同GO含量的底涂剂的红外光谱

Figure 1 (a) FTIR spectrum of GO; (b) Infrared spectra of primers with different GO contents

如图1(a)所示，氧化石墨烯的红外光谱中，3659 cm^{-1}处为氧化石墨烯表面－OH的吸收峰，3159和2796 cm^{-1}处为甲基和亚甲基的反对称伸缩振动吸收峰，2348 cm^{-1}处为氧化石墨烯粉末吸收的空气中CO_2的吸收峰，1739、1530以及1186 cm^{-1}分别为C＝O、C＝C和C－O的伸缩振动吸收峰，955 cm^{-1}为C－OH的面外弯曲吸收峰[17,18]，这表明氧化石墨烯表面含有一定量的羟基和羧基。

如图2所示，WCPU-GO底涂剂主链上的萘

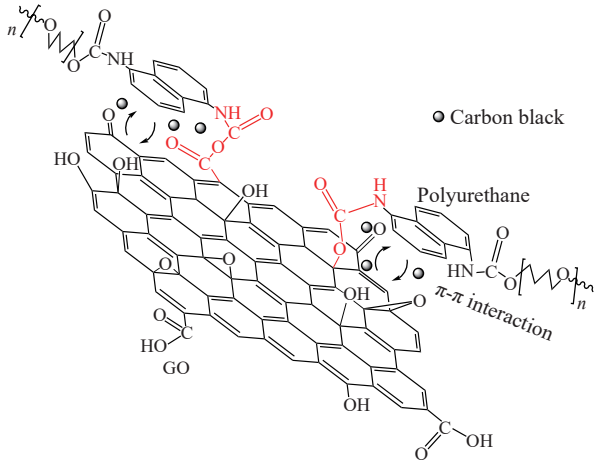


图 2　GO 与聚氨酯形成 π-π 相互作用力的示意图

Figure 2　Schematic diagram of the π-π interaction between GO and polyurethane

环具有较大的共轭体系和较高的π电子云密度，能够与氧化石墨烯上的π电子通过π-π作用相互吸引，显著增加了分子间作用力；WCPU-GO底涂剂中硅烷偶联剂的硅氧键、环氧基以及氨基能够与主链、氧化石墨烯、炭黑表面的羧基、羟基等活性基团发生化学键合，从而包覆并修饰在氧化石墨烯和炭黑上，提高这些填料与聚氨酯的相容性；此外，扩链剂BDO的加入增加了分子链的长度和分子量，提高聚氨酯分子链的交联强度。这些成分在体系中彼此相互作用，形成了三维的交联网状结构，有效增强了聚氨酯底涂剂的力学性能。如图1(b)所示，加入0.6%氧化石墨烯后，WCPU-GO底涂剂在3197 cm^{-1}处N－H的伸缩振动吸收峰、1669 cm^{-1}处C＝O的伸缩振动吸收峰和1082 cm^{-1}处Si－O－C的伸缩振动吸收峰明显增强，其中，代表氨基甲酸酯基的N－H和C＝O的吸收峰增强，说明氧化石墨烯的加入促进主链上的异氰酸酯基与体系中活泼氢反应生成更多的氨基甲酸酯基(－NH－CO－O－R) [19,20]，并且提供了更多的反应活性位点，促使硅烷偶联剂更好地发挥作用，生成了更多的Si－O－C。这些强极性键的生成，使分子链之间通过化学键的交联，形成了更紧密复杂的结构，有助于增强WCPU-GO底涂剂的物理机械性能。

2.2　力学性能

如图3(a)所示，在两块基材之间构建一个尺寸为12.5 mm × 3 mm的重叠区域，测试MCPU-GO底涂剂对玻璃的粘接强度。如图3(b)所示，随着氧化石墨烯质量分数的增加，底涂剂的表干时间先减小后增大，添加氧化石墨烯含量为0.6%时，表干时间为90 s，在15~25 ℃的温度下，程忠平等[21]制备的聚氨酯底涂剂表干时间为3~5 min。与之相比，目前市场主流聚氨酯底涂剂Sika为10 min，Henkel为0.5~5 min。以现代化汽车装配流水线为例，较少的表干时间能够减少每辆车在玻璃安装工位的停留时间，有效避免后续工序的延误，从而提高生产线的生产效率，减少人力的浪费和生产进度的滞后。加入0.6%的氧化石墨烯后，粘接的破坏形式从黏附破坏变为100%内聚破坏，这种破坏是密封胶内部发生的破坏，而不是底涂剂与基材界面处分离，是较为理想的粘接破坏，这表明氧化石墨烯的加入有效增强了MCPU-GO底涂剂对玻璃的粘接强度，这个结论与图3(c)和3(d)的测试结果一致。

由图3(c)和3(d)可知，随着氧化石墨烯含量的增加，MCPU-GO底涂剂的粘接强度先增大后减小。当氧化石墨烯含量较低时，其表面的含氧基团与聚氨酯中的异氰酸酯基形成少量的化学键，如酯基、酰胺基等，此时氧化石墨烯的高比表面积对聚氨酯基体的物理吸附作用较小。随着氧化石墨烯的含量逐渐增加到0.6%，此时MCPU-GO底涂剂的粘接强度最大，为1.03 MPa，其与聚氨酯基体之间的化学键合作用和物理吸附作用逐渐增强，这是因为氧化石墨烯的加入一方面促使更多的活性基团参与反应，并且氧化石墨烯的π电子云与萘环的π电子云相互吸引形成了π-π共轭结构，提高了化学键合作用[22,23]；另一方面增加了氧化石墨烯片层之间的相互作用以及与聚氨酯分子链的缠绕，增强了物理吸附作用，并且氧化石墨烯填充了MCPU-GO底涂剂表面的孔隙，使材料和基体接触更充分，这增强了界面的结合力，促使材料能更好地分散应力，提高了材料的粘接性能。氧化石墨烯的片层结构，大大提高了材料的比表面积[24]，加快了表干时间。然而氧化石墨烯的含量过高时，容易发生团聚，团聚体周围的活性基团难以充分与聚氨酯基体反应，使化学键合作用降低，并且团聚体使氧化石墨烯与聚氨酯基体之间的物理吸附作用不均匀，增加了应力集中的问题，破坏了整体的稳定性，从而降低了粘接强度[25,26]。

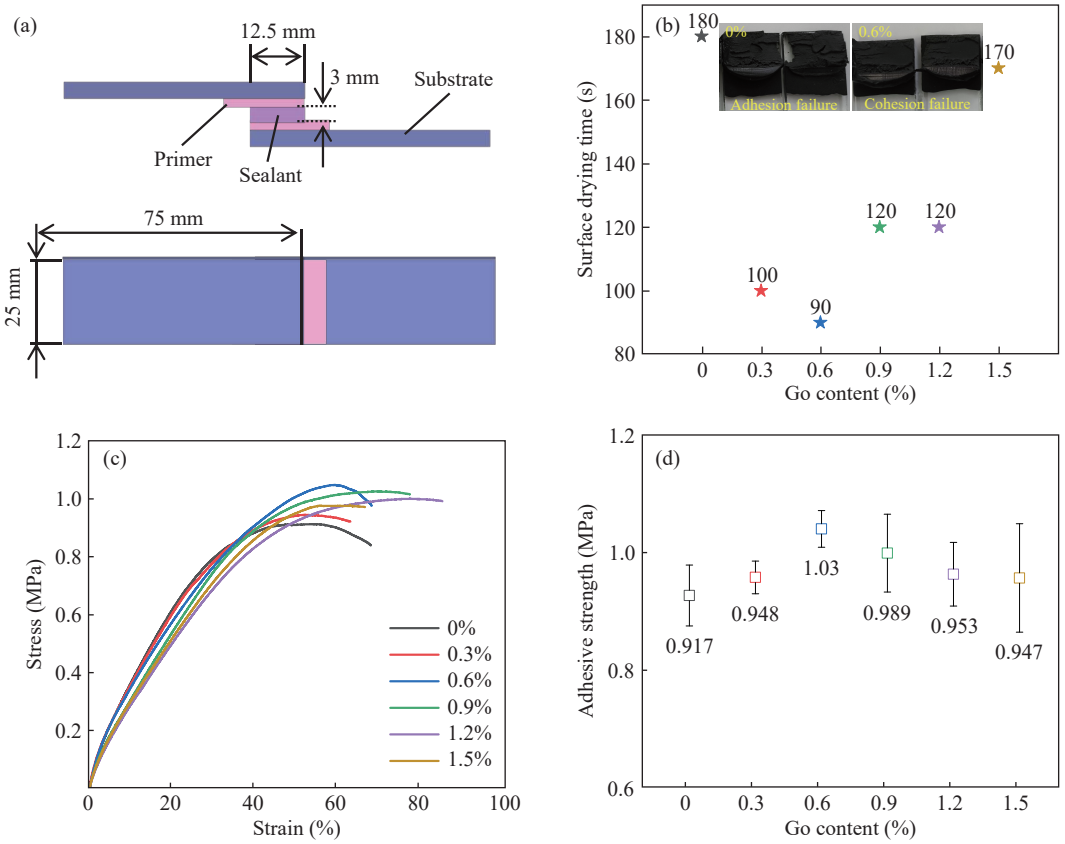


图 3 (a) MCPU-GO底涂剂的粘接示意图;(b)不同 GO含量的底涂剂的表干时间;插图为 GO含量为 0%和 0.6%时的破坏形式;(c)不同 GO 含量的底涂剂的应力-应变曲线和粘接强度;(d)随 GO含量增加,底涂剂粘接强度的变化趋势

Figure 3 (a) Schematic diagram of the adhesion of the MCPU-GO primer; (b) Surface drying time of primers with different GO contents; the illustration shows the failure modes when the content of GO is 0% and 0.6%; (c) Stress-strain curves, and adhesive strength of primers with different GO contents; (d) The variation trend of the adhesion strength of the primer with the increase of the GO content

2.3 附着力测试

如图4所示,对MCPU-GO底涂剂进行划格测试,并用胶带粘揭,可以看出MCPU-GO底涂剂的划格之间均较为平整光滑,交叉切割面积破坏极少,各涂层附着力均为一级,附着性能较好。这是因为氧化石墨烯具有较高的比表面积,它的加入增大了MCPU-GO底涂剂和基材的接触面积,提高了2种材料之间的界面黏结性能[27],对附着力的提高起到了正向作用。

2.4 导电性能

由图5(a)和5(b)可知,随着氧化石墨烯含量的增加,MCPU-GO底涂剂的导电性能先增大后减小,当氧化石墨烯的质量分数为0.6%时,MCPU-GO底涂剂的导电性能最好,此时的电阻为4.2×10^5 Ω,这是因为氧化石墨烯能够被聚氨酯材料包裹并吸附在基材表面,并且和底涂剂所含的炭黑填料之间达到理想的分散程度,聚氨酯作为两者之间的“桥梁”[28]使各组分导电粒子紧密接触形成稳定的导电通路。氧化石墨烯与聚氨酯的硬段萘环之间形成了π-π相互作用,这种相互作用力使氧化石墨烯能够在聚氨酯基体中均匀排布和分散,而这一分散状态恰恰是形成稳定导电通路的关键因素。氧化石墨烯的二维片层结构不利于炭黑粒子的团聚,并且其具有较大的比表面积能将炭黑粒子吸附在片层表面,使其能够分散在π-π堆积的层状之间,增加了聚氨酯和氧化石墨烯的有效接触,提高了导电性能[29,30]。当氧化石墨烯含量较低时,由于氧化石墨烯粒子的数量相对较少,它们之间的距离较远,因此粒子间相互作用降低,这种隔离状态导致无法形成连续、完整的导电通路;而当氧化石墨烯的含量过高时,自身会在聚氨酯中大量团聚,相互堆叠,逐渐降低材料的导电性能[30]。

如图6(a)所示,未被破坏时MCPU-GO底涂剂

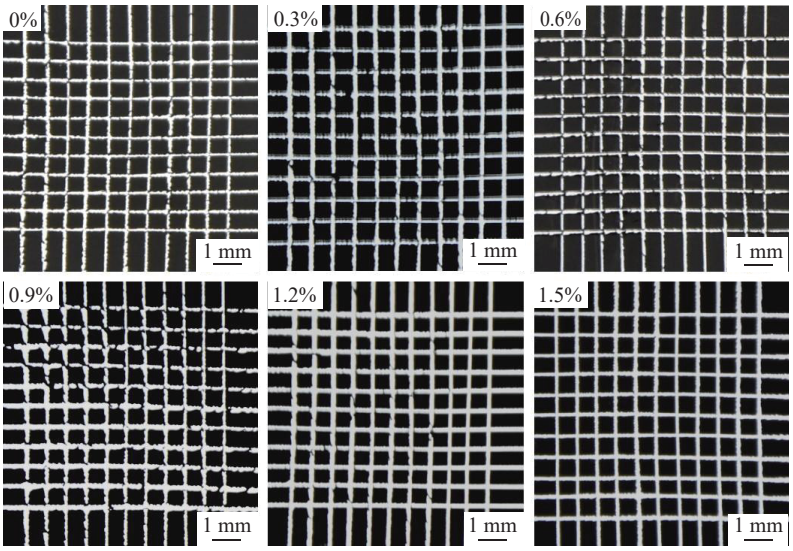


图 4　不同 GO 含量的底涂剂的附着力

Figure 4　The adhesion of primers coatings with different GO contents

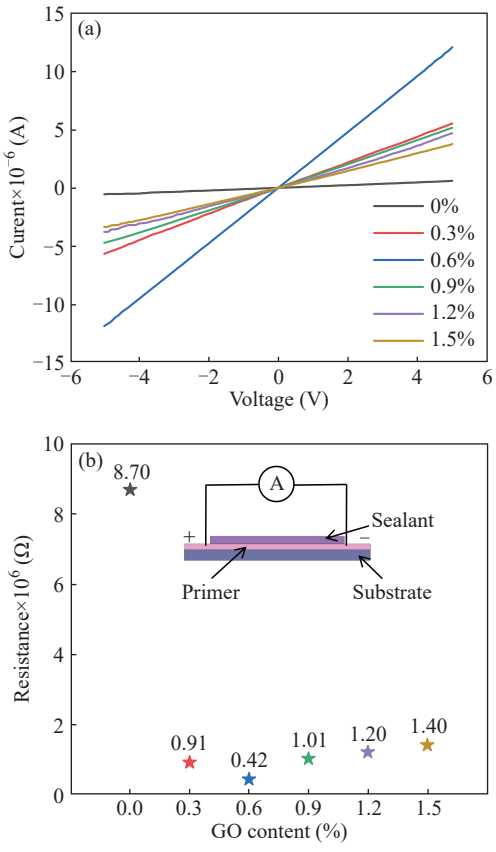


图 5　(a)不同 GO 含量的底涂剂的电流-电压曲线；(b)随 GO 含量增加，底涂剂电阻的变化趋势；插图为 MCPU-GO 底涂剂的电流测试示意图

Figure 5　(a) Current-voltage curves of primers with different GO contents; (b) Variation in resistance of primers with increasing GO content; the illustration is a schematic diagram of the current test for the MCPU-GO primer

之间能形成稳定的导电通路，并且经过一段时间后数值不消失；如图 6(b)~6(d)所示，被破坏后，材料之间导电通路被破坏，电阻不稳定，使用万用表不能测试出稳定的数值；如图 6(e)所示，继续对材料进行边缘破坏，发现当电极在破坏处两侧时，万用表不显示数值，这是因为材料之间导电通路被切断，电阻无限大；如图 6(f)所示，对破坏后材料的其他部位测试，万用表显示出稳定的数值。通过万用表对破损前后 MCPU-GO 底涂剂的测试，证明当聚氨酯底涂剂表面被密封胶覆盖时，能够通过万用表数值的变化，准确测出材料表面是否有破损，为聚氨酯底涂剂的缺陷检测提供了可行性。

2.5　水接触角

由图 7 可知，随着氧化石墨烯质量分数的增加，MCPU-GO 底涂剂与水的接触角逐渐增大。这是因为氧化石墨烯具有特殊的片层结构和疏水性，其表面的化学组成和原子排列使得水分子难以浸润，并且氧化石墨烯的片层在底涂剂表面呈现不规则的堆叠和分布状态，在底涂剂固化过程中，这些片层会在表面形成凹凸不平的微观形貌，从而增大了表面粗糙度，根据 Cassie-Baxter 模型[31]，当水接触到这种粗糙表面时，空气会被困在表面凹陷处，从而减少水分子与底涂剂表面的接触面积，使 MCPU-GO 底涂剂的疏水性有很大提高[32]。由于仪器、实验条件、环境等因素的限制，使底涂剂与水的接触角的测量结果出现正负偏差为 1°(即误差为±1°)。

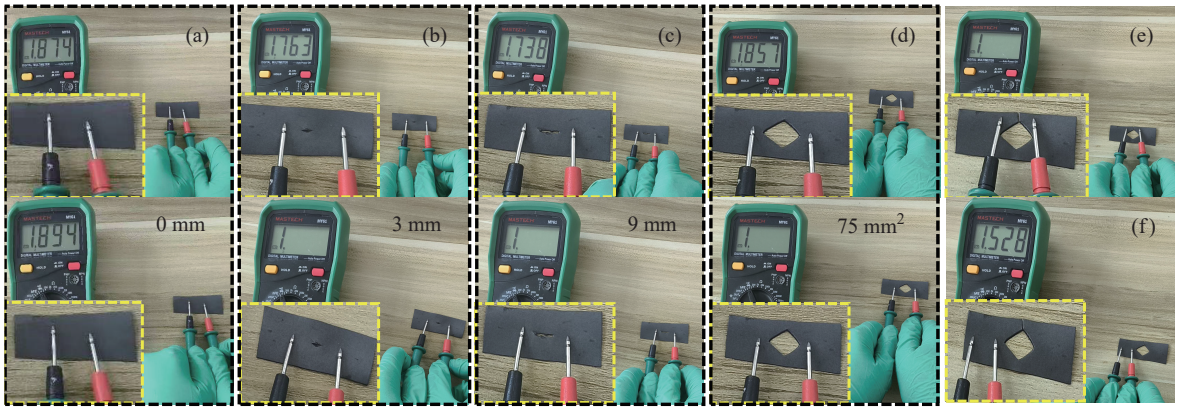


图 6 WCPU-GO 底涂剂在不同破损位置和面积的电阻:(a)破坏 0 mm,(b)破坏 3 mm,(c)破坏 9 mm,(d)破坏 75 mm^2,(e)边缘破坏,(f)其他未破坏部分

Figure 6 Resistance values of WCPU-GO primer under different damage positions and areas: (a) damage at 0 mm, (b) damage at 3 mm, (c) damage at 9 mm, (d) damage area of 75 mm^2, (e) edge damage, (f) other undamaged parts

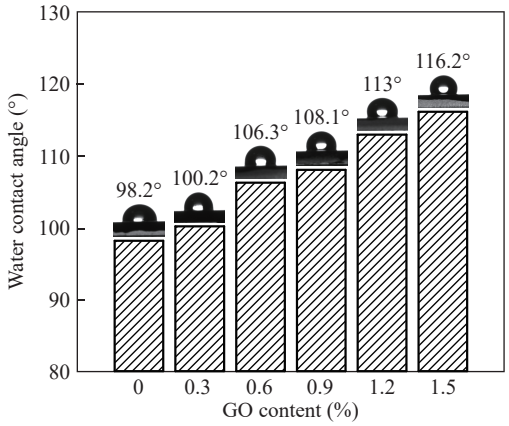


图 7 不同 GO 含量的底涂表面的水接触角

Figure 7 The water contact angle of the primer surfaces with different GO contents

2.6 SEM 测试

由图 8 可知,不含氧化石墨烯时材料表面具有少量孔隙,这些孔隙在材料受力时易成为薄弱点,引起应力集中的问题,这会在一定程度上降低材料的机械性能;当氧化石墨烯的质量分数增加到 0.6%时,材料的表面无明显空隙,表明氧化石墨烯与 MCPU-GO 底涂剂之间能够充分接触,形成了稳定的导电通路[33],这种充分接触和导电通路的形成有助于应力的均匀分布,从而提升材料的机械性能;当氧化石墨烯加入量达到 1.5%时,氧化石墨烯就会在 MCPU-GO 底涂剂中发生团聚现象,破坏了导电通路的连续性,继而重新引发应力集中问题,使底涂剂的性能下降。

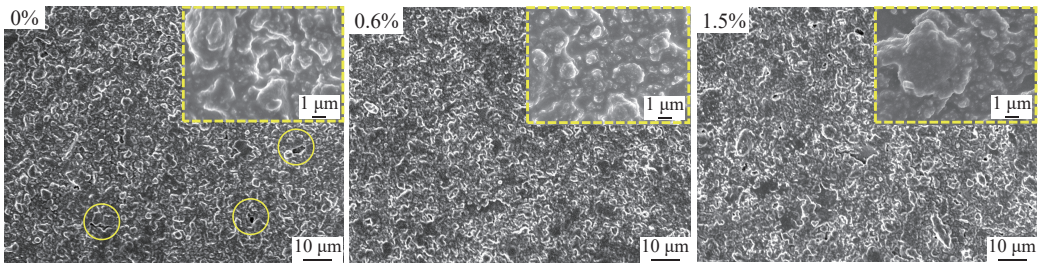


图 8 不同 GO 含量的底涂表面的 SEM 图像(插图为局部放大图)

Figure 8 SEM images of the primer surfaces with different GO contents (The inset is a locally magnified view)

3 结论

制备了一种可实现缺陷检测功能的高性能聚氨酯底涂剂,运用简单便捷的操作方法便可判断被黑色聚氨酯密封胶覆盖的底涂层是否存在破损情况。氧化石墨烯和聚氨酯之间的 π-π 相互作用和氢键作用促使 MCPU-GO 底涂剂的粘接强度达到了最优,为 1.03 MPa,表干速度在 2 min 内,极大地提升了施工效率。当粘接处遭到外力破坏时,破坏形式为聚氨酯密封胶的撕裂,此时聚氨酯底涂剂的电阻降到最低,为 4.2×10^5 Ω,基于这一特性,可以通过电阻/电流数值的变化判断聚氨酯底涂剂表面是否存在破损,精准找到破坏点,从而进一步修护,使 MCPU-GO 底涂剂在

实际应用中具有更高的可靠性和应用价值。

参考文献

1 Ashrafizadeh, H.; McDonald, A.; Mertiny, P. Deposition of electrically conductive coatings on castable polyurethane elastomers by the flame spraying process. *J. Therm. Spray Technol.*, **2016**, 25(3), 419–430.

2 Zhou, Y.; Rossi, B.; Zhou, Q. X.; Hihara, L.; Dhinojwala, A.; Foster, M. D. Thin plasma-polymerized coatings as a primer with polyurethane topcoat for improved corrosion resistance. *Langmuir*, **2020**, 36(4), 837–843.

3 Zhang, S. Q.; Andre, J. S.; Hsu, L.; Toolis, A.; Esarey, S. L.; Li, B. L.; Chen, Z. Nondestructive *in situ* detection of chemical reactions at the buried interface between polyurethane and isocyanate-based primer. *Macromolecules*, **2020**, 53(22), 10189–10197.

4 Fang, Z.; Huang, L. J.; Fu, J. J. Research status of graphene polyurethane composite coating. *Coatings*, **2022**, 12(2), 264.

5 高猛, 潘伟超, 许晓荣, 郝紫涛, 王书传. 石墨烯改性锌粉环氧底漆的贮存稳定性及涂层盐雾性能研究. 材料保护, **2021**, 54(5), 84–88.

6 张勇, 陆瑜翀, 李瑶, 马玉民, 蔡耀武, 王建斌. 聚氨酯底涂剂的制备与性能研究. 中国胶粘剂, **2023**, 32(4), 50–53.

7 刘壮壮, 林星, 林中祥. 玻璃基材用聚氨酯底涂剂的合成与性能研究. 中国胶粘剂, **2018**, 27(5), 41–45.

8 Zhu, X. L.; Li, Q. Y.; Wang, L.; Wang, W.; Liu, S. K.; Wang, C. H.; Xu, Z. W.; Liu, L. S.; Qian, X. M. Current advances of polyurethane/graphene composites and its prospects in synthetic leather: a review. *Eur. Polym. J.*, **2021**, 161, 110837.

9 张国旺, 魏培欣, 龚明达, 宗艳, 丁柏, 曾强, 王海涛. 轨道车辆车窗胶接缺陷的超声检测技术研究. 计算机测量与控制, **2022**, 30(5), 37–42.

10 李思雨, 王玉曼, 廖昌斌, 李美佳, 王宁远, 赵治巨. 石墨烯改性水性丙烯酸防腐涂料的制备及性能研究. 当代化工研究, **2024**, (7), 84–86.

11 Gao, H.; Xu, J. N.; Liu, S.; Song, Z. Q.; Zhou, M.; Liu, S. W.; Li, F.; Li, F. H.; Wang, X. D.; Wang, Z. X.; Zhang, Q. X. Stretchable, self-healable integrated conductor based on mechanical reinforced graphene/polyurethane composites. *J. Colloid Interface Sci.*, **2021**, 597, 393–400.

12 李奕宽, 崔旭. 石墨烯/聚氨酯脲多孔薄膜耐腐蚀性能研究. 化工设计通讯, **2024**, 50(2), 21–23.

13 郭福成, 李静. 石墨烯基聚合物复合涂层及湿法涂覆在金属双极板领域的应用进展. 广州化学, **2024**, 49(3), 25–30.

14 张旗, 刘太奇. 环保型炭黑基电热碳浆的制备及石墨烯对其电热性能的影响. 高分子材料科学与工程, **2018**, 34(9), 160–164.

15 袁永. 石墨烯增强氰酸酯树脂材料制备及导热导电分析. 山西化工, **2024**, 44(9), 42–43.

16 Zhang, X.; Zhang, M.; Han, D.; Ma, C.; Su, X. L. Preparation and thermal conductivity of alumina/graphene/waterborne polyurethane composite. *Coatings*, **2024**, 14(6), 717.

17 Triwulandari, E.; Ghozali, M.; Restu, W. K.; Meliana, Y.; Septiyanti, M.; Haryono, A. Hydrolysis and condensation of alkoxysilane for the preparation of hybrid coating based on polyurethane/polysiloxane-modified epoxy. *Polym. Sci. Ser. B*, **2019**, 61(2), 180–188.

18 Nguyen, Q. B.; Pham, N. C.; Nguyen, T. H. C.; Doan, T. D.; Duong, T. L.; Pham, N. N.; Nguyen, V. N. M.; Cao, V. H.; Tran, D. L.; Dao, N. N. Porous nonhierarchical CeO_2-SiO_2 nanocomposites for improving the ultraviolet resistance capacity of polyurethane coatings. *Mater. Res. Express*, **2021**, 8(5), 056405.

19 Made Joni, I.; Vanitha, M.; Panatarani, C.; Faizal, F. Dispersion of amorphous silica nanoparticles *via* beads milling process and their particle size analysis, hydrophobicity and anti-bacterial activity. *Adv. Powder Technol.*, **2020**, 31(1), 370–380.

20 Hai, L. H. The effect of SiO_2 nanoparticles in polyurethane paint formulation on metal surfaces. *Int. J. Sci. Res. Arch.*, **2021**, 3(1), 31–36.

21 程忠平, 徐兴敏, 莫耀南, 代培. 一种聚氨酯底涂剂的制备. 河南化工, **2021**, 38(12), 21–22.

22 Chen, Q.; Li, X. Y.; Yang, Z. Y.; Meng, X. Q.; Zhao, Y. H.; Kang, M. Q.; Li, Q. F.; Wang, J. Z.; Wang, J. W.; Wang, J. Y. The reinforcement of polyurethane by mini-sized graphene with superior performances. *Chem. Eng. J.*, **2024**, 482, 148668.

23 刘海萍, 毕四富, 熊云奇, 姜杰, 滕祥国, 刘德丽, 曹立新. 石墨烯水性环氧防腐涂料技术在电化学工程实验教学中的应用. 广东化工, **2024**, 51(18), 240–243.

24 Huang, X. Y.; Mo, Y.; Wu, W. C.; Ye, M. J.; Hu, C. Q. Preparation and properties of waterborne polyurethane/carbon nanotube/graphene/cellulose nanofiber composites. *Processes*, **2024**, 12(9), 1913.

25 Ning, Y. J.; Zhu, Z. R.; Cao, W. W.; Wu, L.; Jing, L. C.; Wang, T.; Yuan, X. T.; Teng, L. H.; Bin, P. S.; Geng, H. Z. Anti-corrosion reinforcement of waterborne polyurethane coating with polymerized graphene oxide by the one-pot method. *J. Mater. Sci.*, **2021**, 56(1), 337–350.

26 Ma, C.; Zhang, W. L.; Wang, L. H.; Guo, Z.; Jiang, Y.; Shan, Y.; Chen, J. Y.; Wang, Y.; Sin, L. T. Preparation and characterization of a graphene hybridizing

polyurethane damping composite. *Sci. Eng. Compos. Mater.*, **2022**, 29(1), 140–150.

27 关悦瑜, 贾晓莹, 徐鑫. 石墨烯增强环氧树脂胶黏剂的研究进展. 黑龙江科学, **2024**, 15(16), 25–26.

28 Yang, X.; Su, Z. A.; Huang, Q. Z.; Chai, L. Y.; Zhong, P.; Xue, L. A zirconium carbide coating on graphite prepared by reactive melt infiltration. *J. Cent. South Univ.*, **2014**, 21(2), 472–476.

29 Zhao, D.; Zhu, G. D.; Ding, Y.; Zheng, J. P. Construction of a different polymer chain structure to study π-π interaction between polymer and reduced graphene oxide. *Polymers*, **2018**, 10(7), 716.

30 Kim, H.; Lee, S. Electrical properties of graphene/waterborne polyurethane composite films. *Fibres. Polym.*, **2017**, 18(7), 1304–1313.

31 Wang, C.; Lu, Y.; Chang, Z. Y.; Gao, Y. M.; Zhang, H. Air-assisted drag reduction promoted by hydrophobic attraction. *J. Dispers. Sci. Technol.*, **2023**, 44(11), 2180–2189.

32 周柄男, 丁秋炜, 张宇, 张昕, 滕大勇, 王昊, 王超. 还原氧化石墨烯亲油疏水材料的制备及性能评价. 当代化工, **2024**, 53(4), 846–850.

33 Zhao, X.; Qi, Y. H.; Zhang, Z. P. Influence of modified graphene oxide on the antifouling performance of waterborne polyurethane coatingscontaining amphiphilic honeycomb surface. *J. Coat. Technol. Res.*, **2023**, 20(2), 725–740.