

功能性聚氨酯在防腐涂料中研究进展

李治韬,程 原*,赵本波*,邓 平,刘文俊

(中北大学 化学工程与技术学院,化工综合国家级实验教学示范中心,太原 030051)

摘要:据中国工程院估计,我国每年因腐蚀造成的损失达上万亿元,腐蚀危害是全世界面临的共同问题。聚氨酯涂料由于优异的性能在涂料工业中具有举足轻重的地位,被广泛应用于材料的腐蚀防护。为了提高产品的耐腐蚀性能,研究人员使用不同改性方法制备出了功能各异的聚氨酯防腐涂料。本文着重基于有机树脂改性、纳米材料改性、缓蚀剂改性、微胶囊自修复等几个方面归纳介绍了在防腐领域中对聚氨酯涂料改性的研究与应用,并对未来的研究方向和发展趋势进行了展望。

关键词:聚氨酯;涂料;防腐;改性

据中国工程院估计,我国每年在船舶、铁轨、桥梁、管道等领域因腐蚀造成的损失达上万亿元,腐蚀危害是全世界面临的共同问题^[1]。涂层防护因具有适应性强、施工方便、成本较低、防腐蚀效果显著而备受青睐,其中聚氨酯(PU)涂料因其具有良好的耐磨性、低温柔顺性、理想的机械和化学性能,在材料的腐蚀防护中得到了广泛应用^[2,3]。然而,单一的聚氨酯涂料不能承受非常苛刻的腐蚀性环境,如高盐雾、高温、污水等其它恶劣条件^[4]。为了提高聚氨酯涂料在不同环境下的防腐功能,研究人员从各个方面对其进行了功能性改性。本文通过有机树脂改性、纳米材料改性、缓蚀剂改性、微胶囊自修复等几个方面介绍了在防腐领域中对聚氨酯涂料改性的研究进展。

1 有机树脂改性聚氨酯防腐涂料

普通聚氨酯涂料往往达不到防腐性能的要求,研究人员将不同类型的有机树脂接枝到聚氨酯上,通过改变高分子链段结构,使涂层获得不同的功能性增强。目前主要的接枝改性方法有环氧树脂改性、有机氟改性和有机硅改性。

1.1 环氧树脂改性聚氨酯防腐涂料

环氧树脂含有多种极性基团,对基材具有很强的粘结力,是常用的一种聚氨酯涂料改性材料。将环氧树脂支化点引入到聚氨酯主链上,可形成空间交联网络结构,阻碍了分子链段的运动,增加了涂层的致密性和抗渗透性,使涂层在高温、腐蚀环境下仍具有良好的化学稳定性,该类涂料是用于堤坝、管道、桥梁、汽车等领域的主要防腐涂料^[5~7]。

Sharmin 等^[8]研究了不同类型的环氧树脂改性对聚氨酯涂层性能的影响,发现环氧树脂的环氧化程度、羟基的位置和数量、悬挂支链均会影响涂层的交联密度和结构,进而影响涂层的性能。环氧树脂中环氧基活性较高,极易与含有活泼氢的组分反应,导致乳液的储存时间变短。王继印等^[9]通过二乙醇胺(DEOA)对环氧树脂开环,减少了体系中环氧基的含量,明显改善了乳液储存的稳定性。与二乙醇胺(DEA)^[10]、乳酸(LA)^[11]等开环剂相比,DEOA对环氧基开环具有更多的反应位点(如反应式1、2、3所示),使涂膜的交联程度增大,耐水性和耐腐蚀性能得到提高。当环氧树脂含量较高时,虽然使聚合物的

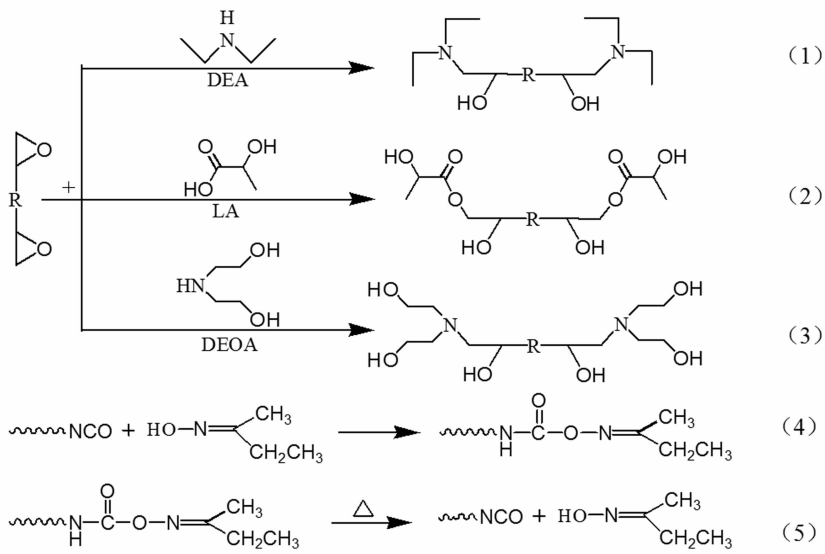
10.14028/j.cnki.1003-3726.2019.06.002

收稿:2018-09-21;修回:2019-03-31;

作者简介:李治韬(1994-),男(汉族),山西阳泉人,中北大学在读硕士,师从程原教授,主要从事聚氨酯防腐涂料的研究。E-mail:584728081@qq.com;

* 通讯联系人:程原,教授,研究生导师,主要从事化学工艺、功能高分子合成化学与技术等方面的研究工作。E-mail:chengyuan@nuc.edu.cn;赵本波,讲师,主要从事高分子合成与应用。E-mail:zhaobenbo@163.com.

分子量更大,具有更多的交联结构,但是会导致体系黏度变大,甚至凝胶,为后处理过程带来困难。近年来,使用醇类、酚类、肟类、酰胺类等封闭剂合成封闭型 PU 被大量报道,在低温下使用封闭剂对预聚体中—NCO 基团部分封闭,使其不能参与反应,使用时,提高温度发生解封反应,将—NCO 基团释放出来,重新参与反应,可比非封端型环氧树脂的添加量多 1~2 倍,涂料的储存时间和性能得到大幅度提升^[7,12,13]。龚立祝等^[7]以 DEOA 对环氧树脂开环,并选用封闭快速、解封温度适中的甲乙酮肟(MEKO)为封闭剂(封闭、解封过程见式 4 与式 5)合成了一种稳定性良好、防腐性能优异的封闭型水性聚氨酯-环氧树脂复合乳液。研究发现,随环氧树脂含量增加,涂层的耐盐水、耐酸碱性能增强;当水性聚氨酯预聚体的封端含量占 40%~43%,环氧树脂含量为 24%时,涂层的耐腐蚀性能最佳,在强酸、强碱下 240 h 以上涂层没有发现腐蚀迹象,同时指出了封闭程度对体系的影响,封闭程度过大,未反应的环氧树脂聚集到聚氨酯内部,乳液粒径变大,易破乳沉降;封闭程度过小,环氧树脂羟基的接枝率高,交联密度大,乳液分散困难甚至聚沉。



1.2 有机氟改性聚氨酯防腐涂料

氟原子具有极高的电负性和极小的原子半径,与碳形成的 C—F 键键能较大,且紧密排列在碳骨架外层,在成膜过程中,含氟链段向表面迁移(如图 1 所示),降低了复合涂层的表面能,使之具有出色的疏水性、疏油性、耐候性等优点,在船舶、航空航天等重防腐涂料领域得到了广泛应用^[4,15,16]。据报道,北京鸟巢体育场、杭州湾跨海大桥就大量使用了含氟类聚氨酯防腐涂料^[17]。

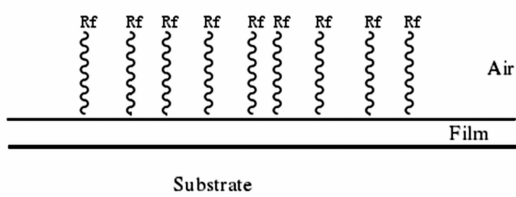


图 1 氟碳基团侧链在聚合物表面的倾向图^[14]

Figure 1 Schematic representation of the orientation of fluorocarbon side chain on the surface^[14]

含氟涂层主要依靠疏水表面阻止水分子润湿与渗透,故表面氟元素含量直接影响了涂层的耐腐蚀性能。Wang 等^[4]采用阳离子聚合制备了不同分子量的氟化聚乙二醇并结合到聚氨酯中,发现随氟化聚乙二醇(FPO)分子量减小,涂层与水的接触角逐渐增大,这是由于分子量小的 FPO 分子链较短,分子链之间的相互作用减少,使氟化侧链更容易迁移到表面产生更低的表面能。龚新怀等^[18]研究了后处理温度

对侧链含氟型聚氨酯表面氟含量的影响,通过 X 射线光电子能谱(XPS)分析发现,经 140℃ 处理的膜表面比 60℃ 处理的膜表面氟含量增加了 37%,这是由于高温热处理使体系内部基团间部分氢键被破坏,促进了含氟链段向涂层表面迁移、富集的趋势,并使表面含氟链段排列更加规整,形成的漆膜耐水性更好。在一定范围内,通过增加氟单体含量、提高成膜温度等手段可以促进涂层表面含氟链段的迁移,提高疏水性能;当涂层表面氟烷基链段达到饱和时,其对涂层表面能降低的贡献不再明显^[14]。

1.3 有机硅改性聚氨酯防腐涂料

有机硅与有机氟作用机理相似,具有极低的表面能,可赋予涂层表面疏水性能,同时在耐热性、防污性、生理惰性等方面性能突出^[19]。与氟单体相比,有机硅不仅价格较低,还可以避免在生产使用过程中含氟化合物给生态环境带来的危害等问题,通过与聚氨酯结合可以改善其力学强度低、附着力差等缺点,常用在海洋防腐防污涂料中^[20]。

Pathak 等^[21]采用溶胶-凝胶法合成了有机硅改性水性聚氨酯涂料,并涂覆在铝合金表面进行性能表征,发现经改性的涂层不仅可以提高表面疏水性能,还能在金属层形成铝-氧-硅(Al—O—Si)阻隔界面,减缓了腐蚀离子的渗透。Zhang 等^[22]将羟丙基封端的聚二甲基硅氧烷(PDMS)引入聚氨酯,发现 PDMS 柔性链段的加入提高了聚氨酯的柔韧性和弹性,使海洋生物不易在漆膜表面粘附;随 PDMS 含量的增加,漆膜表面更容易富集形成低表面能的疏水层,其中 PDMS 含量为 8.5% 的聚氨酯涂层耐生物腐蚀的性能最佳。现已证明,低表面能防污涂料中有机硅树脂的性能比有机氟树脂要好得多,原因是氟碳树脂是刚性聚合物,积聚在涂料表面上污损生物的脱落需要较高的能量;而有机硅树脂具有构象活动表面,低弹性模量和低玻璃化温度(T_g),表现出比含氟聚合物更好的不粘性,应用在海洋防腐领域中可减少因生物附着造成的腐蚀和机械能耗等问题^[20,22]。

2 纳米材料改性聚氨酯防腐涂料

有机涂层主要起到物理屏障作用,保护金属基材免受来自环境中电化学腐蚀的影响。当涂层暴露在腐蚀性环境中时,渗透到涂层中的电解质可逐渐到达金属与涂层界面,使涂层附着力降低,从而加速涂层下金属的腐蚀^[23]。无机纳米填料凭借其极小的粒径可以填补涂层在固化过程中局部收缩产生的微孔,增加了涂层的致密性,使腐蚀性离子的传输路径更曲折(如图 2 所示),有效改善了有机涂层的阻隔性和渗透性,同时还可以提高涂层的机械性能、热稳定性,能提供更长久的腐蚀防护^[25]。常用的无机纳米材料有石墨烯^[26]、碳纳米管^[27]、纳米 ZnO^[28]、纳米 SiO₂^[29]、纳米 TiO₂^[30]等,其中以石墨烯、碳纳米管的改性研究较多,该类材料不仅阻隔性能优异,而且其高导电性可以将阳极反应中 Fe 失去的电子传递到涂层表面,从而防止 Fe³⁺ 沉淀,减缓电化学腐蚀速率^[31,32]。

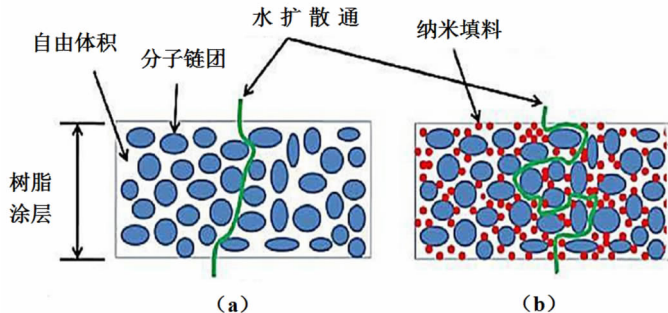


图 2 纳米填料对涂层腐蚀路径的影响^[24]

(a)加入纳米填料之前;(b)加入纳米填料之后

Figure 2 Effect of nano-filler on corrosion path of coating^[24]

(a)Prior to the nano-filler inclusion; (b) upon the nano-filler addition

2.1 石墨烯改性聚氨酯防腐涂料

石墨烯是由单原子层构成在二维平面中具有无限重复的周期性结构的碳纳米材料,具有极高的比表面积、超疏水性、优异的化学惰性、导电性、耐候性、阻隔性等特点^[33,34]。据报道,单层石墨烯覆盖铜的腐蚀速率比纯铜降低了 7 倍,而由多层石墨烯覆盖镍的腐蚀速率比纯镍降低多达 20 倍^[35]。但石墨烯具有较大的表面能,易自发团聚,在水和溶剂中较难分散,研究中多使用氧化石墨烯(GO)、还原氧化石墨烯(RGO)和功能化氧化石墨烯(FGO)作为填料,其共有特点是自身在边缘含有大量羟基、羧基等极性基团,具有更好的分散性和反应活性,可通过与 PU 末端的异氰酸酯基团反应形成强化学键而实现共价结合^[36,37]。Li 等^[38]将 GO、RGO 分别添加到水性聚氨酯(WPU)中,发现 GO 和 RGO 可以很好地分散在复合涂层中,其中 RGO 含量为 0.2 % 的 PU 复合涂层在盐雾试验 235 h 后,未发生涂漆的腐蚀,阻抗模量高达 $10^9 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 。Choudhary 等^[39]将不同链长的氨基封端烷烃通过共价结合的方式与 RGO 表面的官能团反应,得到了烷基化的 RGO。研究发现,烷基长链可以提高石墨烯在溶剂中的分散性,并且其分散性能随烷基链长的增加而提高。Ramezanzadeh 等^[40]将多异氰酸酯(PI)树脂接枝到 GO 的表面进行功能化后,掺入到聚氨酯基质中。研究表明,PI 链功能化的 GO 可以高度分散在基质中,实现与 PU 的良好结合,并对 H_2O 、 O_2 及腐蚀离子的扩散形成了良好屏障,在 60 d 的盐雾测试下,PI-GO 改性的涂层依然具有良好的抗剥离强度。

2.2 碳纳米管改性聚氨酯防腐涂料

碳纳米管(CNTs)的化学活性很低,与酸、碱、盐类几乎不发生反应,在涂层内可形成交织的网络结构,增强了涂层与基体之间的致密度,即使腐蚀液可以透过涂层,由于碳纳米管比金属电位高,碳纳米管的引入可以促进金属层的钝化,阻止腐蚀介质的进一步深入^[41]。如果将 CNTs 直接添加到聚氨酯涂料中容易分散不均匀,导致漆膜性能不佳。Kwon 等^[42]将经硝酸处理的多壁碳纳米管(MWCNTs)分散在 PU 中得到一种力学性能好、耐候性强的复合涂料,并发现通过酸处理可以显著减少 MWNTs 的团聚现象。Li 等^[43]用静电喷涂方法制备了一种分散均匀的 MWCNTs/PU 复合涂层并进行了地网的腐蚀防护测试。研究表明,通过增加 MWCNTs 的含量可以降低漆膜势垒高度,从而改善复合涂层的导电性和耐腐蚀性,减少了土壤对地网的腐蚀。

已有石墨烯、碳纳米管防腐涂料在海上风电塔筒、沿海输电铁塔等设施应用中具有很长使用寿命的报道,但该类涂料生产成本较高,向民用化防腐涂料的应用转化还需要一段时间^[43~45]。

3 缓蚀剂改性聚氨酯防腐涂料

缓蚀剂通常含有共轭芳香环或 N、P、O、S 等杂原子,通过强烈的相互作用,如静电吸附、螯合作用、晶格畸变等,在金属表面形成保护屏障,以降低腐蚀性物质的渗透能力^[46~48]。该类材料价格较低、防腐性能较好,常用作金属防腐增强填料。

由于国家对环保的重视,最初使用的缓蚀剂如铬酸盐和亚硝酸盐类,逐渐被新型缓蚀剂所取代。目前,已经研究的非铅、非铬缓蚀剂有磷酸盐、钼酸盐、硼酸盐、铁酸盐等,其中磷酸盐系列缓蚀剂无论是在品种、性能,还是在使用范围上都占了重要地位^[49]。Darvish 等^[50]通过比较添加磷酸铝锌(ZPA)和磷酸锌(ZP)的聚氨酯涂层性能,发现含 ZPA 的涂层耐腐蚀性能更高,原因是 ZPA 比 ZP 溶解性好、阻隔性强,同时,还能释放更多的 Zn^{2+} 和 PO_4^{3-} ,容易在涂层/基底界面处形成保护层,阻止腐蚀电解质扩散到金属界面,对基材提供了有效保护。Askari 等^[51]通过共沉淀法合成了苯并三唑(BTA)-磷酸锌钾(PZP)缓蚀剂,与 PZP 相比,PZP-BTA 具有更大的腐蚀抑制作用,这是因为 PZP 释放的 Zn^{2+} 可以与 BTA 反应,形成的杂化配合物与金属结合得更紧密,形成了性能更好的保护层以防止金属的腐蚀。近年来,一种新型缓蚀剂——聚苯胺脱颖而出,该缓蚀剂不仅可以在金属表面形成钝化膜,还能够形成一个与电子传递方向相反,阻碍电子从金属向氧化物传递的电场^[52]。Yang 等^[53]以苯胺三聚体(AT)为固化剂合成了

具有缓蚀性的聚氨酯涂料,并研究了 AT 浓度对腐蚀抑制效率的影响。结果表明,腐蚀抑制效率随着 AT 浓度的增加而增加,当 AT 浓度为 200mg/L 时,抑制效率可达 97%。丁永波等^[54]将苯胺三聚体羧基化,获得了溶解度更高的缓释涂料,当羧基化苯胺三聚体的含量占 0.45% 时,涂层耐划痕盐水试验 720 h 没有出现起泡现象,且锈蚀宽度小于 1 mm。缓蚀效率达到了 99%,表现出优异的防腐性能。

4 聚氨酯微胶囊自修复防腐涂料

自修复技术是近些年来兴起的新兴技术,根据修复机理可分为本征型(如 Diels-Alder 反应键型、氢键型、双硫键型等)和外援型(如微胶囊型、中空纤维型等)两大类^[55]。目前,在聚氨酯自修复防腐涂料方面的研究和应用主要以微胶囊自修复为主^[56~58]。其修复原理如图 3 所示:当材料内部出现裂纹时,在裂纹尖端的应力作用下,微胶囊发生破裂,内部的修复剂迅速渗入到材料的损伤部位,与埋置在基体或涂层中的催化剂相互作用,在裂纹处实现聚集、补充、缝合、自愈,有效延长了原材料的使用寿命,是用于金属损伤界面自修复的高性能涂料。

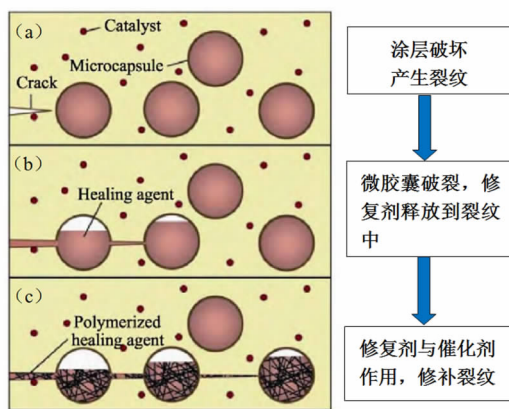


图 3 微胶囊材料自修复过程^[59]

(a)感知阶段;(b)运输阶段;(c)执行阶段

Figure 3 Self-repair process of microcapsule material^[59]

(a)Perception phase;(b)transport phase;(c)implemrntation

最初,White 等^[59]以双环戊二烯(DCPD)作为芯材物质封装在脲醛树脂囊壁里,与 Grubbs 催化剂一起分散在树脂基体中制得了自修复材料,但却存在着包覆含量少、修复效率不高、受环境影响较大等问题。Rule 等^[60]将分散在树脂中的催化剂表面封装一层石蜡,可避免其因与外界接触而失活,解决了囊芯原料不能充分反应的问题,所制得产品具有更高的自修复效率和稳定性。近几年来,以异氰酸酯为囊芯的自修复体系被大量报道,该体系无需添加催化剂,当产生裂纹时,微胶囊破裂释放异氰酸酯,在室温下即可与水反应固化成膜(见图 4),简化了自修复体系的应用要求。Haghyegh 等^[62,63]制备了以三羟甲基丙烷(TMP)与异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)形成的多异氰酸酯预聚体(MIPDI)为核芯材料聚氨酯微胶囊。与以 IPDI 为核芯材料的微胶囊相比,MIPDI 具有更高的交联密度和释放速率,固化成膜快,可以形成更厚的保护层,有效阻挡了水和氧气的渗透,增强了涂层的耐腐蚀性能,其中 MIPDI 含量为 10% 的聚氨酯微胶囊体系具有 95% 的自修复率,能稳定储存 10 个月,同时,耐划痕盐雾试验超过 504 h。Nguyen 等^[64]将六亚甲基二异氰酸酯(HDI)三聚体封装到聚氨酯壳中,并用疏水基团对外表面进行功能化,制得了一种核心质量占比为 85% 的聚氨酯微胶囊。研究表明,引入疏水基团增强了潮湿环境中微胶囊的稳定性,有效减少了囊芯修复剂的流失,对外界环境适应性强;但是,在修复过程中需要加热引发 HDI 三聚体产生游离的异氰酸酯基团,以突破囊壁的束缚。Kumar 等^[65]研究了施工方式对微胶囊防腐涂料性能的影响,发现直接施工会影响涂层的附着力;采用高压喷涂会造成微胶囊破裂,涂层性能受损;而通过在

基材上涂一层底漆,然后涂装微胶囊防腐涂料,再喷涂一层面漆,形成类似“三明治”的结构。这种涂装方式不但保证了微胶囊的完整性,而且还提高了涂层的韧性,具有更好的自修复性能。

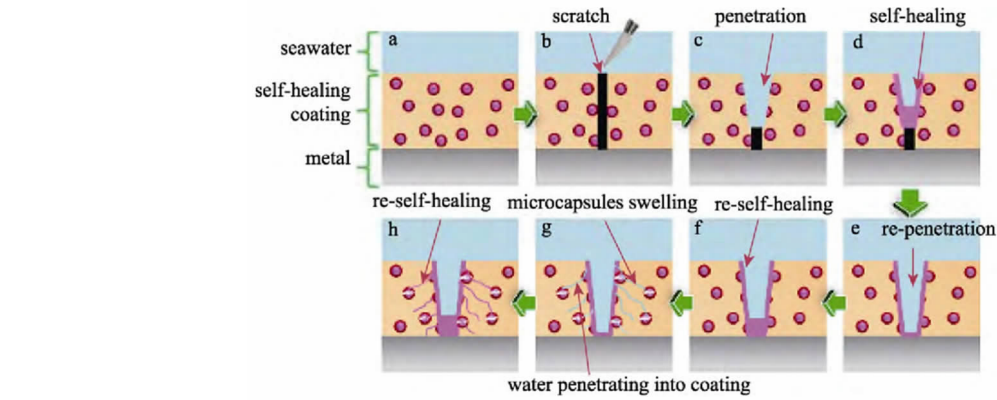


图 4 水触发涂层自修复过程^[61]

Figure 4 The coating self-repair process is triggered by water^[61]

微胶囊自修复涂料作为一种新型的产品,在防腐涂料研究领域中具有很高的价值,可以满足航海、航空等领域对重防腐涂料的可靠性和长寿命的要求,是目前涂料行业的研究热点之一^[58]。

5 展望

就单一改性方式而言,如单组分环氧树脂改性聚氨酯涂料虽施工方便、机械性能较好,但是,该体系普遍存在储存稳定性较差的问题亟需解决;石墨烯涂料防腐虽然性能优异,但成本较高,大规模应用还需对石墨烯制备工艺进行优化,其它导电防腐涂料(如聚苯胺、聚吡咯等防腐涂料)凭借价格较低,性能较好,通过对其性能进一步提升,可作为当前石墨烯防腐涂料的替代品;微胶囊自修复涂料虽然可以修复破损涂层,但目前仍存在修复效果受环境影响较大及修复次数受囊芯含量限制等问题。故在这些方向仍有很大的研究空间。

为满足实际应用中如高温、辐射、污水等环境下对防腐性能的要求,往往需要多种改性方式的结合,以得到更高效的耐腐蚀性能。如应用于高温防腐领域,将硼酸盐、磷酸盐等填料复配于环氧树脂改性聚氨酯涂料后,不仅增强了涂层的耐热性,还在涂层与金属材料界面形成络合层,粘结强度大幅提升,在高温腐蚀环境中具有很好的性能;应用于海洋防腐领域,以环氧改性聚氨酯底漆增强涂层的粘结性能,低表面能涂料为面漆降低海洋生物的附着,微胶囊自修复涂料为中间漆修补破损漆面,该复合涂层可满足船舶、海上设施等对重防腐性能的要求。

推广功能化重防腐涂料,如低表面处理涂料、纳米改性涂料、耐温耐湿涂料、聚苯胺涂料、石墨烯涂料等新型重防腐涂料的研究与应用已纳入《中国涂料行业“十三五”发展规划》书中^[66]。因此,对该类涂料的研发仍是今后的重点,为科研人员在防腐涂料的研究提供了指导方向。

参考文献:

[1] Hou B, Li X, Ma X, Du C, Zhang D, Zheng M, Xu W, Lu D, Ma F. Npj Mater Degrad, 2017, 1(4): 12~18.
[2] Gite V V, Mahulikar P P, Hundiwale D G. Prog Org Coat, 2010, 68(4): 307~312.
[3] Gurunathan T, Rao C R K, Narayan R, Raju K V S N. Prog Org Coat, 2013, 76(4): 639~647.
[4] Wang X, Hu J, Li Y, Zhang L, Ding Y. J Fluorine Chem, 2015, 176: 14~19.
[5] 郑飞龙. 水性聚氨酯纳米复合乳液的制备与研究. 南京:南京工业大学硕士学位论文, 2010.
[6] Mahdi S H, Jassim W H, Hamad I A, Jasima K A. Energy Procedia, 2017, 119: 501~506.
[7] 龚立祝. 封闭型聚氨酯—环氧树脂复合乳液的合成与防腐性能研究. 长沙:湖南大学硕士学位论文, 2015.

- [8] Sharmina E, Ashrafa S M, Ahmad S. *Int J Biol Macromol*, 2007, 40(5): 407~422.
- [9] 王继印, 黄毅萍, 陶灿, 俞斌, 解芝茜, 李磊, 许戈文. *涂料工业*, 2014, 44(02): 32~38.
- [10] Akbari F, Yari Khosroushahi A, Yeganeh H. *Chem-Biol Interact*, 2015, 225: 80~89.
- [11] Pawar M S, Kadam A S, Dawane B S, Yemul O S. *Polym Bull*, 2016, 73(3): 727~741.
- [12] Wicks D A, Wicks Z W. *Prog Org Coat*, 1999, 36(3): 148~172.
- [13] Lubis M A R, Park B D, Lee S M. *Int J Adhes Adhes*, 2016, 73: 118~124.
- [14] 郭玉娣. 氟改性聚氨酯基复合疏水性涂料的制备及性能研究. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学硕士学位论文, 2009.
- [15] Yang F, Zhu L, Han D, Cao R, Li W, Chen Y. *Prog Org Coat*, 2016, 90: 455~462.
- [16] Li N, Zeng F L, Wang Y, Qu D, Zhang C. *Chin J Polym Sci*, 2018, 36(1): 85~97.
- [17] 卢世杰, 朱金华, 王晓晴, 齐佳佳. *材料开发与应用*, 2017, 32(05): 90~94.
- [18] 龚新怀, 陈志强, 李明春. *聚氨酯工业*, 2018, 33(04): 15~18.
- [19] Yilgör E, Yilgoör I. *Prog Polym Sci*, 2014, 39(6): 1165~1195.
- [20] 叶章基, 陈珊珊, 张金伟, 蔺存国, 马春风, 张广照, 吴建华. *涂料工业*, 2018, 48(01): 75~82.
- [21] Pathak S S, Sharma A, Khanna A S. *Prog Org Coat*, 2009, 65(2): 206~216.
- [22] Zhang Z P, Song X F, Cui L Y, Qi Y H. *Coatings*, 2018, 8(5): 157~174.
- [23] González-García Y, González S, Souto R M. *Corros Sci*, 2007, 49(9): 3514~3526.
- [24] 邓付国, 龚兴厚, 罗锋, 杨叶华, 胡涛, 吴崇刚. *高分子通报*, 2017(04): 19~32.
- [25] Akbarian M, Olya M E, Mahdavian M. *Prog Org Coat*, 2014, 77(8): 1233~1240.
- [26] Tong Y, Bohm S, Song M. *Appl Surf Sci*, 2017, 424: 72~81.
- [27] Khun N W, Troconis B C R, Frankel G S. *Prog Org Coat*, 2014, 77(1): 72~80.
- [28] Christopher G, Kulandainathan M A, Harichandran G. *J Coat Technol Res*, 2015, 12(4): 657~667.
- [29] Dolatzadeh F, Moradian S, Jalili M M. *Corros Sci*, 2011, 53(12): 4248~4257.
- [30] Khalaf M, El - Lateef H A. *Int J Appl Ceram Technol*, 2017, 14(2): 145~161.
- [31] 赵新新, 李凯, 李伟铭, 赵永彬, 刘海波. *中国涂料*, 2017, 32(02): 18~23.
- [32] 路晨, 王海人, 屈钧娥, 曹志勇. *腐蚀科学与防护技术*, 2014, 26(03): 254~258.
- [33] Raman R K S, Banerjee P C, Lobo D E. *Carbon*, 2012, 50(11): 4040~4045.
- [34] Choi W, Lahiri I, Seelaboyina R. *Crit Rev Solid State Mater Sci*, 2010, 35(1): 52~71.
- [35] Prasai D, Tuberquia J C, Harl R R. *Acs Nano*, 2012, 6(2): 1102~1108.
- [36] Gupta T, Singh B, Tripathi R, Dhakate S, Singh V, Panwar O S. *Rsc Adv*, 2015, 5(22): 16921~16930.
- [37] Haghdadeh P, Ghaffari M, Ramezanzadeh B, Bahlakeh G, Saeb M R. *J Taiwan Inst Chem Eng*, 2018, 86: 199~212.
- [38] Li J, Cui J, Yang J, Li Y, Qiu H, Yang J. *Compos Sci Technol*, 2016, 129: 30~37.
- [39] Choudhary S, Mungse H P, Khatri O P. *J Mater Chem*, 2012, 22(39): 21032~21039.
- [40] Ramezanzadeh B, Ghasemi E, Mahdavian M, Changizi E, Moghadam M H M. *Carbon*, 2015, 93: 555~573.
- [41] 黄燕滨, 黄俊雄, 王期超. *装备环境工程*, 2017, 14(06): 22~25.
- [42] Kwon J Y, Kim H D. *J Appl Polym Sci*, 2010, 96(2): 595~604.
- [43] Li G, Feng L, Tong P, Zhai Z. *Prog Org Coat*, 2016, 90: 284~290.
- [44] 孙慧. *无机盐工业*, 2019, 51(02): 15~18.
- [45] 刘栓, 周开河, 吴跃斌, 方云辉, 蔡辉. *腐蚀科学与防护技术*, 2019, 31(01): 114~120.
- [46] Daoud D, Douadi T, Hamani H, Chafaa S, Noaimi M A. *Corros Sci*, 2015, 94: 21~37.
- [47] Tiu B D B, Advincula R C. *React Funct Polym*, 2015, 95: 25~45.
- [48] Goulart C M, Esteves A, Martinez C A. *Corros Sci*, 2013, 67: 281~291.
- [49] 袁爱群, 房伟, 白丽娟, 马少妹, 杨家数, 张光明. *涂料工业*, 2008, 8: 68~71.
- [50] Darvish A, Naderi R, Attar M M. *Prog Org Coat*, 2014, 77(11): 1768~1773.
- [51] Askari F, Ghasemi E, Ramezanzadeh B, Mahdavian M. *Dyes Pigm*, 2016, 124: 18~26.
- [52] 章振华, 袁庭辉, 张大全, 高立新. *腐蚀科学与防护技术*, 2017, 29(01): 73~79.
- [53] Yang F, Li X Y, Qiu S H, Zheng W, Zhao H, Wang L. *Int J Electrochem Sci*, 2017, 12(6): 5349~5362.
- [54] 丁永波, 刘有法, 刘雨晴, 申亮. *涂料工业*, 2017, 47(12): 14~19.
- [55] 祁恒治, 赵蕴慧, 朱孔营, 袁晓燕. *化学进展*, 2011, 23(12): 2560~2567.
- [56] Koh E, Kim N K, Shin J. *RSC Adv*, 2014, 4(31): 16214~16223.
- [57] 倪卓, 林煜豪. *深圳大学学报(理工版)*, 2017, 34(05): 441~450.

[58] 边蕴静. 中国涂料, 2015, 30(07): 24~28.

[59] White S R, Sottos N R, Geubelle P H, Moore J S, Kessler M R. Nat, 2001, 409(6822): 794~797.

[60] Rule J, Brown E, Sottos N. Adv Mater, 2005, 17(2): 205~208.

[61] Wang W, Xu L, Li X. J Mater Chem A, 2014, 2(6): 1914~1921.

[62] Haghayegh M, Mirabedini S M, Yeganeh H. J Mater Sci, 2016, 51(6): 3056~3068.

[63] Haghayegh M, Mirabedini S M, Yeganeh H. Rsc Adv, 2016, 6(56): 50874~50886.

[64] Nguyen L T T, Hillewaere X K D, Teixeira R F A, Berg O V D, Prez F E D. Polym Chem, 2015, 6(7): 1159~1170.

[65] Kumar A, Stephenson L D, Murray J N. Prog Org Coat, 2006, 55(3): 244~253.

[66] 中国涂料工业协会. 中国涂料, 2016, 31(04): 23~38.

Research Progress of Polyurethane Anticorrosion Coatings

LI Zhi-tao, CHENG Yuan*, ZHAO Ben-bo*, DENG Ping, LIU Wen-jun

(College of Chemical Engineering and Technology, The North University of China, National Demonstration Center for Experimental Comprehensive Chemical Engineering Education, Taiyuan 030051, China)

Abstract: According to the estimates of the Chinese Academy of Engineering, the loss caused by corrosion in China is more than trillions of RMB every year Chinese Academy of Engineering. Corrosion damage is a common problem all over the world. Polyurethane coating plays an important role in the coating industry due to its excellent properties and is widely used in corrosion protection of materials. In order to further improve the corrosion resistance of the products, the researchers used different modification methods to prepare polyurethane anti-corrosive coatings with different functions. This article generalizes and introduces modification methods of polyurethane anti-corrosive coatings, which include Organic resin modification, nano material modification, corrosion inhibitor modification and microcapsule self-repairing modification. Meanwhile, the research progress of polyurethane coating in the field of anti-corrosion is introduced, and the future research direction and development trend are prospected.

Key words: Polyurethane; Coating; Corrosion protection; Modification