

马来酸酐聚丁二烯改性聚氨酯涂层的 耐水及耐蚀性研究

刘江涛, 王金伟, 张达威, 柳伟

(北京科技大学 新材料技术研究院腐蚀与防护中心, 北京 100083)

摘 要: **目的** 改善聚氨酯涂层的耐水性和耐蚀性等综合性能。**方法** 采用可反应型橡胶马来酸酐聚丁二烯 (MAPB) 化学改性聚氨酯, 并通过红外光谱、接触角、耐水性及电化学阻抗谱等对复合涂层的结构与性能进行表征。**结果** 通过比较分析红外光谱 (FT-IR) 中改性前后聚氨酯基团对应吸收峰的变化, 确定了 MAPB 成功对聚氨酯进行化学改性。随着马来酸酐聚丁二烯用量的增加, 改性聚氨酯涂料表面疏水性增强, 吸水率降低, 物理机械性能也得到提高。当加入 MAPB 含量约为 3%~5% 时, 复合涂层的接触角由 75° 提高到了 95°, 吸水率由 1.5% 降低到最低约 0.5%, 硬度由 3H 提高到 4H, 附着力从 4B 提高为 5B。另外, 随着浸泡时间的增加, 改性涂层的阻抗值下降的更缓慢, 表明 MAPB 的加入提高了涂层的耐腐蚀性能, 尤其是含 3% 马来酸酐聚丁二烯改性聚氨酯涂层的耐蚀性表现最优异, 这也得到盐雾试验的进一步验证。**结论** 加入约 3% 的马来酸酐聚丁二烯改性聚氨酯可大幅降低涂层的吸水率, 同时涂层的耐蚀性等综合性能得到改善, 这主要归因于可反应基团参与交联提高了涂层的致密度, 及其主链烯烃的疏水特性提高了涂层阻隔水和腐蚀介质渗透扩散的能力。

关键词: 聚氨酯; 可反应型橡胶; 化学改性; 吸水率; 耐蚀性

中图分类号: TG174.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2020)06-0210-06

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2020.06.025

Water Tolerance and Corrosion Resistance of Polyurethane Coatings Modified by MA-g-Polybutadiene

LIU Jiang-tao, WANG Jin-wei, ZHANG Da-wei, LIU Wei

(Corrosion and Protection Center, Institute of Advanced Materials and Engineering,
University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China)

ABSTRACT: The work aims to improve the comprehensive performances of polyurethane coatings, including water tolerance, corrosion resistance, etc. Reactive rubber-maleic anhydride polybutadiene (MAPB) was used to modify the polyurethane coating

收稿日期: 2019-08-13; 修订日期: 2019-11-08

Received: 2019-08-13; Revised: 2019-11-08

基金项目: 国家重点研发计划 (2016YFE0203600)

Fund: National Key Research and Development Plan (2016YFE0203600)

作者简介: 刘江涛 (1994—), 男, 硕士, 主要研究金属材料的腐蚀与防护。

Biography: LIU Jiang-tao (1994—), Male, Master, Research focus: corrosion and protection of metal materials.

通讯作者: 王金伟 (1966—), 男, 博士, 副教授, 硕士生导师, 主要从事高分子材料及表面及界面研究工作。邮箱: wangjw@ustb.edu.cn

Corresponding author: WANG Jin-wei (1966—), Male, Doctor, Associate professor, Master instructor, Research focus: polymer materials, surface and interface. E-mail: wangjw@ustb.edu.cn.

引文格式: 刘江涛, 王金伟, 张达威, 等. 马来酸酐聚丁二烯改性聚氨酯涂层的耐水及耐蚀性研究[J]. 表面技术, 2020, 49(6): 210-215.

LIU Jiang-tao, WANG Jin-wei, ZHANG Da-wei, et al. Water tolerance and corrosion resistance of polyurethane coatings modified by MA-g-polybutadiene[J]. Surface technology, 2020, 49(6): 210-215.

and the structure and properties of composite coating were characterized by Fourier transform infrared spectroscopy, contact angle, water tolerance, electrochemical impedance spectrum, etc. By comparing and analyzing the changes of absorption peaks of polyurethane groups before and after modification in Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR), it was confirmed that MAPB successfully modified polyurethane. The addition of MAPB in PU coatings resulted in the enhancement of hydrophobicity, decrease of water absorption and improvement of mechanical performances. When the content of MAPB was added to about 3%~5%, the contact angle increased from 75° to 95°, the water absorption reduced from 1.5% to a minimum of about 0.5%, the hardness increased from 3H to 4H, and the adhesion increased from 4B to 5B. In addition, with the increase in immersion time in NaCl solution, the resistance values of the modified coatings decreased more slowly, indicating that the addition of MAPB improved the corrosion resistance of the PU coatings, especially the coating containing 3% MAPB performed the best in corrosion resistance, which was further verified by the results of salt spray test. MAPB of about 3% can greatly reduce the water absorption of the PU coatings, and improve their overall performance including corrosion resistance, because the coating compactness is improved through chemical cross-linking reaction and the hydrophobic character of the olefin main chain enhances blocking ability upon the diffusion of water and corrosive media.

KEY WORDS: polyurethane; reactive rubber; chemical modification; water absorption; corrosion resistance

聚氨酯涂层具有良好的耐磨和耐化学稳定性等优异性能,但也存在如耐水性差、强度低等性能上的不足而限制了其使用,所以改善聚氨酯的缺点,提高其综合性能,具有重要意义^[1]。通过添加纳米粒子,在改善聚氨酯的耐候性、机械力学性能、耐水性及热稳定性等方面已经有大量报道,并取得了较好的研究进展^[2-3],但是纳米粒子的分散性较差,在聚氨酯中容易出现团聚,导致其制备过程复杂,同时各物相之间的作用机理也需要更深入研究^[4]。通过化学改性也是优化和改善聚氨酯性能的重要途径,例如在聚氨酯中引入含硅组份,能有效地提高聚氨酯的耐水性、耐热性等性能,然而这也会影响材料的断裂伸长率,多数情况下会导致韧性降低^[5-7]。Jeong 等人^[8]采用聚乙二醇(PEG)改性聚氨酯(WPU),得到的复合材料具有良好的透气性和耐水性,由于提高了交联密度,使得材料的拉伸强度提高,但会导致断裂伸长率降低;另外,其粘结性降低也影响涂层的附着力。汤晓东等^[9]将改性后的纳米 SiO₂ 与聚氨酯树脂混合在锌板上制成钝化膜,电化学结果表明,改性后聚氨酯钝化膜的耐蚀性得到了明显提高。刘筱等^[10]用黄原胶改性聚氨酯,当黄原胶的加入量为 0.2%时,粒径均匀,而且拉伸强度由 7.29 MPa 提高到 17.86 MPa,断裂伸长率从约 321%提高到 489%,综合力学性能明显增强,同时接触角增大到 57.5°。严正等^[11]用有机氟改性聚氨酯/酰亚胺得到复合材料 FWPU,随着含氟成分的加入,吸水性明显降低,拉伸强度也显著提高,但是断裂伸长率降低也十分明显。刘挺等人^[12]利用有机硅活性单体(PS1)改性聚氨酯的研究发现,对于聚酯型聚氨酯,PS1 用量为 5%时耐水性最佳,7%时疏水效果最好,但是乳液粒径变大,涂层粗糙度增加;而聚醚型聚氨酯,在 PS1 用量达到 16%时,耐水性和疏水效应才能达到最佳效果。

这些在聚氨酯改性研究方面的技术方法,使聚氨

酯涂料的某些性能得到了改善,为后续的研究工作提供了依据和参考,但这些技术大多存在制备过程较为复杂、改性成分用量大或者存在为提高某些性能却降低其他性能等问题而限制了其推广应用。基于此,本研究以可反应型橡胶改性聚氨酯,通过化学交联达到提高涂层的耐水及耐蚀性的同时而不降低其他性能的目的,期望获得综合性能优异的聚氨酯改性技术。马来酸酐丁二烯主链的聚烯烃结构具有良好的疏水功能,其活性马来酸酐基团通过与氨基键的进一步交联提高聚氨酯的交联密度,希望获得的涂层兼具良好的物理机械性能和耐液体腐蚀介质的能力^[13-14]。本研究的优势在于制备方法简单,易于操作,成本低,具有较好的应用前景。

1 实验

1.1 实验材料

马来酸酐聚丁二烯(MAPB,分子量 1220 g/mol,酸值 75 mg/g KOH),北京燕山石化有限公司;聚氨酯(D389)、聚氨酯固化剂(D389 固化剂)、聚氨酯稀释剂(T-9),阿克苏诺贝尔太古漆油(广州)有限公司;二甲苯(CR),天津大茂有限公司。

1.2 涂层制备

用砂纸(240#、400#、600#、800#)依次对低碳钢(15 mm×20 mm×1 mm)进行打磨,然后用乙醇清洗表面,浸泡在盛有乙醇的烧杯中超声清洗 10 min,烘干备用。

分别用二甲苯和 T-9 稀释马来酸酐化聚丁二烯(MAPB)和聚氨酯后,将 MAPB 溶液逐滴加入到聚氨酯溶液中,搅拌 20 min,使其混合均匀,制得 MAPB 含量(质量分数)分别为 0%、1%、3%、5%的样品,标记为 PU、M1、M3、M5。采用浸渍提拉法,将上

述烘干的低碳钢样品浸入溶液中 2 min 后,缓慢提出,制得涂层干膜厚度约为 $(23 \pm 2) \mu\text{m}$ 。

1.3 测试与表征

使用 NE×U.S.-670 红外光谱仪 (Nicolet, 美国) 测试红外光谱, 扫描范围为 $500 \sim 4000 \text{ cm}^{-1}$, 分辨率为 0.01 cm^{-1} 。采用接触角测量仪 (OCA20, 德国) 测量接触角、硬度和附着力, 注射液体体积为 $3 \mu\text{L}$ 。在样品上 5 个不同位置取点进行测量, 最后取平均值以减小误差。涂层硬度根据 ASTM D 3363-00 进行测试, 附着力参考 ASTM D 3359-17 进行测试。

吸水率制样和测试参考 ASTM D570-98。把上述配制好的涂料溶液 PU、M1、M3 和 M5 浇注到模具中, 在 35°C 烘箱内放置 3 d, 待其固化完成后放入 50°C 烘箱中干燥 24 h, 称得质量 m_0 ; 将样品浸泡在去离子水中, 常温放置, 每过 2 h 取出样品, 擦干表面, 称量。根据公式 (1) 计算吸水率, 其中 m_0 为初始质量, m_1 为浸泡后的质量。

$$\Phi = \frac{m_1 - m_0}{m_0} \times 100\% \quad (1)$$

将涂层样品作为工作电极浸泡在 3.5%NaCl 溶液中, 利用电化学工作站 (PARSTAT 2273, 美国) 测量样品的耐蚀性, 参比电极为饱和甘汞电极, 辅助电极为铂电极。每过 24 h 对其进行测量, 测量频率范围为 $10^{-2} \sim 10^5 \text{ Hz}$, 测量信号为幅值 10 mV 的正弦波。

在进行盐雾实验之前, 先用刀具对样品表面划叉和封边, 防止发生边缘腐蚀现象。用质量分数为 5% 的 NaCl 溶液进行喷雾, 盐雾箱温度为 35°C , 每隔 2 h 观察并对样品表面进行拍照, 通过比较划痕处的变化判定腐蚀程度^[15]。

2 结果与讨论

2.1 红外光谱分析

从图 1 的红外光谱看出, 位于 1863 、 1780 、 1710 cm^{-1} 的三重峰是 MAPB 中酸酐基团的特征峰, 而 1230 cm^{-1}

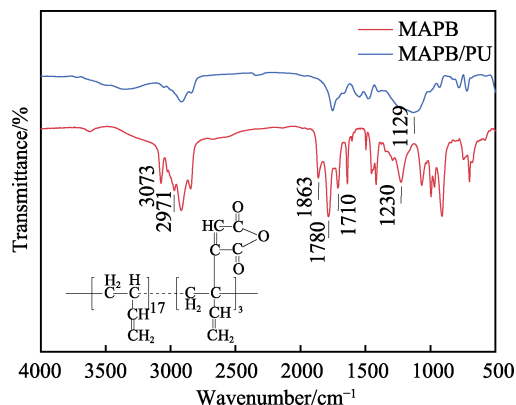


图 1 MAPB 与 MAPB/PU 的红外光谱图

Fig.1 FT-IR of MAPB and MAPB/PU

对应酸酐中 C—O—C 的吸收峰^[16]。在与聚氨酯混合固化后, 酸酐基团的三重特征峰消失, 表明酸酐参与了聚氨酯的固化反应。位于 $3300 \sim 3500 \text{ cm}^{-1}$ 附近的宽峰是聚氨酯固化后存在 N—H 、 O—H 等基团振动叠加的结果, 而在 1129 cm^{-1} 附近较宽且强的振动峰, 对应 C—X 杂原子特征振动峰 (C—N 、 C—O) 等, 进一步印证了化学交联反应的发生。因此, MAPB 参与聚氨酯的固化, 通过化学交联达到改性的目的。

2.2 接触角、硬度和附着力

图 2 是聚氨酯及其改性涂层的表面形貌照片及对应接触角 (右上角), 可知随着 MAPB 的加入, 表面粗糙度略有增加, 同时接触角也有增大的趋势。表 1 中聚氨酯涂层接触角为 75° , 在 MAPB 含量为 1% 时, 接触角提高到 85° , MAPB 含量达到 3% 时, 接触角为 95° , 而当 MAPB 含量继续增大, 接触角几乎不变。主要是由于丁二烯主链为碳氢疏水结构, 与强极性的聚氨酯混合有向表面富集的倾向, 提高表面疏水能力, 因而接触角增大。另外, 从图 2 可以看出, 未改性聚氨酯涂层表面相对光滑, 而随着 MAPB 加入, 涂层表面逐渐出现微小突起而变得粗糙, 粗糙度增加可能是导致表面接触角增大的另一原因, 这与文献报道粗糙度增大进一步提高聚氨酯的疏水性能的结论是一致的^[17]。

另外, 如表 1 所示, MAPB 的加入, 提高了涂层硬度, 由 3H 增加到 4H, 附着力由 4B 提高到 5B, 归因于 MAPB 中含有可反应强极性的酸酐基团, 并与氨基键进一步交联, 使得材料交联密度增加, 通过交联达到提高涂层整体一致性的效果, 表现为涂层的硬度和附着力均有所提高^[18]。

2.3 耐水性

由图 3 中各涂层吸水率随浸泡时间的变化曲线看出, 随着浸泡时间的延长, 样品均呈现质量逐渐增大到趋于稳定的相似趋势。在浸泡前 6 h 时, 样品质量的增加速度都比较快; 随着浸泡时间的延长, PU 吸水量仍以较快速度增长, 直到 12 h 吸水量增速才减缓, 但依然有明显的增长趋势。而改性的聚氨酯涂层在浸泡 8 h 时后曲线逐步趋于平缓, 12 h 后吸水率几乎不再增加。随着 MAPB 的增加, 吸水率明显降低, 其添加量为 3% 时, 吸水率最低为 0.5%。这是因为马来酸酐聚丁二烯中的酸酐基团可以与氨基键发生反应, 进一步增加了交联密度, 提高了聚氨酯的致密性而表现出较低的吸水率。另外, 聚烯烃主链结构在表面富集也提高了涂层的疏水能力, 减缓了水的渗入速度以及水的渗入量, 也表现出较低的吸水率。进一步增加 MAPB 用量达到 5% 时, 吸水率降低幅度反而减小。MAPB 含量较多时, 虽然交联密度增加但会产生微相分离^[16-17], 从而导致致密度下降, 而这一点需要在后续的工作中进一步深入研究。

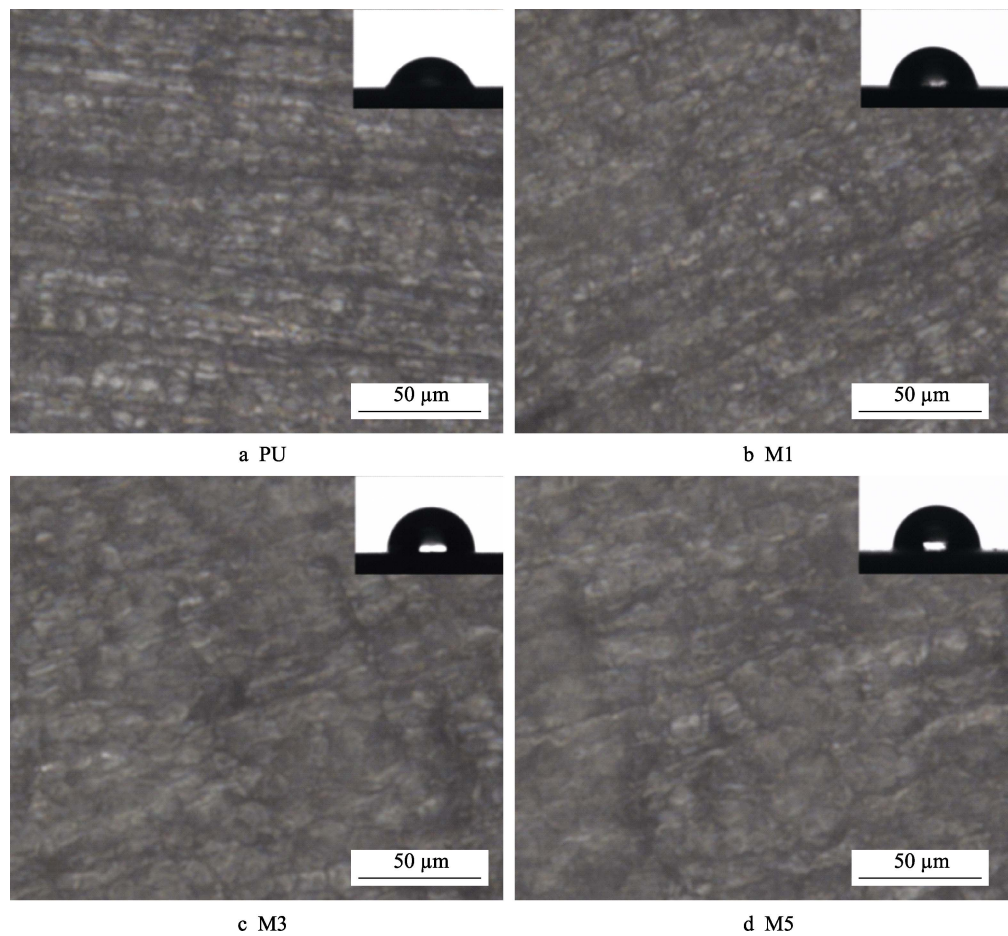


图 2 涂层表面形貌电子显微镜照片及其相应接触角照片
Fig.2 Digital electron microscopy pictures for coating surfaces and their contact angles

表 1 涂层接触角、硬度和附着力
Tab.1 Coating contact angle, hardness and adhesion

Samples	PU	M1	M3	M5
Contact angle	75.5°	85.5°	95.4°	94.9°
Hardness	3H	4H	4H	4H
Adhesion	4B	4B	5B	5B

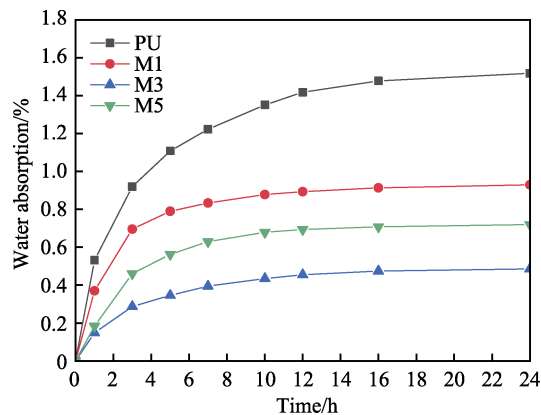


图 3 涂层吸水率
Fig.3 Coating water absorption

2.4 耐蚀性

图 4 为聚氨酯及其改性涂层浸泡在 3.5%NaCl 溶

液不同时间的 Bode 图。从中可以看出，加入 MAPB 后提高了改性涂层的低频阻抗值，随着 MAPB 含量的增加，涂层阻抗值有先增大后降低的趋势，随着浸泡时间的延长，涂层低频段的阻抗值逐渐降低。浸泡 24 h 时测得的数据显示，加入 MAPB 的涂层低频阻抗值明显高于聚氨酯，随时间的推移，M1 与 PU 的 Bode 曲线逐渐接近；当浸泡 120 h 时，未改性聚氨酯和含量为 3% 的涂层阻抗值分别为 $6.8\times10^3\ \Omega\cdot\text{cm}^2$ 和 $2.6\times10^5\ \Omega\cdot\text{cm}^2$ ，样品 M5 比 M3 的阻抗稍低，而 M1 与未改性的聚氨酯涂层曲线趋于重合，表明 3% 的 MAPB 涂层具有更好的耐蚀性。由此可以看出，MAPB 加入量合适，能够提高涂层的致密度，使得水和 Cl^- 在涂层中的扩散受阻；过多的 MAPB 用量反而导致聚氨酯涂层的致密度降低，水和 Cl^- 很快地穿过涂层，渗入到涂层与基体界面，腐蚀速度较快。另外，MAPB 主链结构具有疏水性，也能够阻碍浸泡初期腐蚀介质的渗入，这就是浸泡 24 h 时改性聚氨酯的阻抗均明显高于聚氨酯的主要原因。通过对比 PU 与 M3 浸泡 120 h 可以得出，M3 涂层此时处于浸泡中期，而 PU 则处于浸泡后期，水和 Cl^- 可以很容易地到达涂层与基底金属界面^[19]。

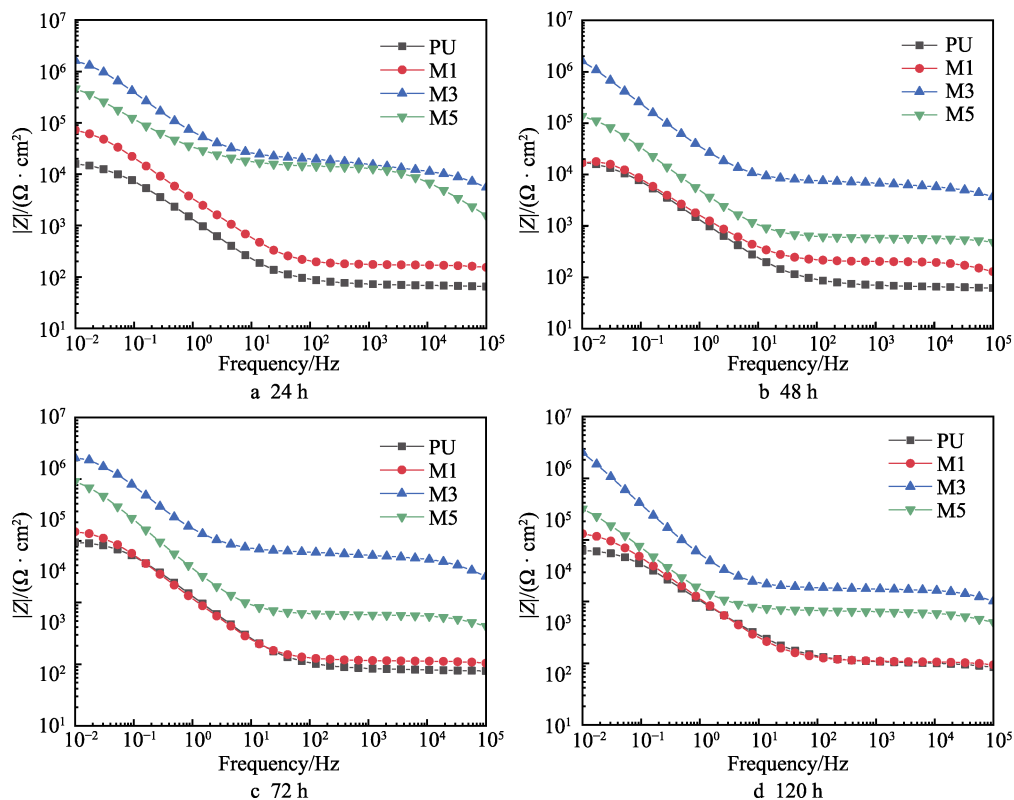


图4 涂层浸泡在3.5%NaCl溶液中不同时间的Bode图

Fig.4 Bode diagram of coatings immersed in 3.5%NaCl solution for different time

上述电化学实验的结果可通过图5中PU与M3的盐雾试验对比直接进一步验证。盐雾12 h时,涂层划叉部位都已经腐蚀;未加入MAPB的涂层的腐蚀程度严重,且划叉处腐蚀宽度较大,颜色较深;而

改性涂层M3,腐蚀主要聚集在划叉处,腐蚀宽度处于开始扩散的状态,且周围腐蚀程度相对较低。盐雾试验与电化学阻抗结果具有很好的相关性^[20],由此盐雾试验进一步确认了加入适当用量的MAPB可达到

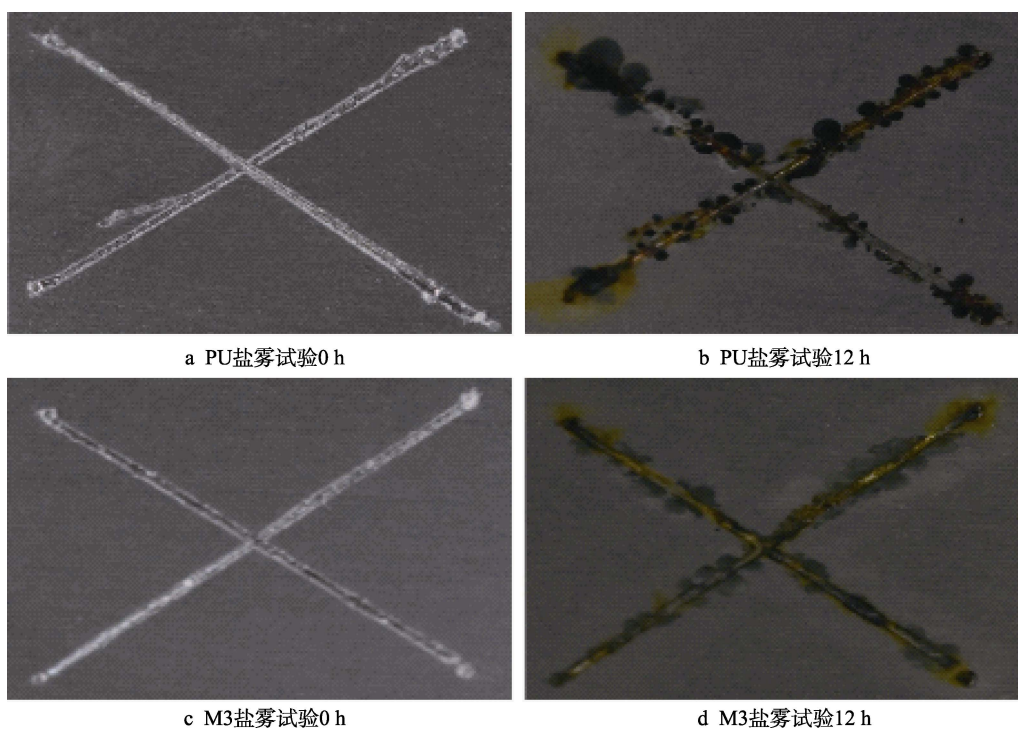


图5 盐雾试验前后PU与M3涂层表面对比图

Fig.5 Digital photos of PU and M3 coatings before and after salt spray test

有效改善聚氨酯涂层耐蚀性的目的。阻抗测试及盐雾试验表明, MAPB 的加入达到增大涂层交联密度及表面疏水性的双重效果, 提高了涂层阻挡腐蚀介质的扩散能力, 因而减缓腐蚀的速度。

3 结论

1) 加入 MAPB 后, 聚氨酯涂层的疏水性能提高, 接触角由 75° 提高到 95° 左右。

2) 改性聚氨酯涂层的硬度等级从 3H 提高到 4H, 附着力从 4B 提高到了 5B。

3) 未改性的聚氨酯涂层的吸水率约为 1.5%, 而加入 MAPB 后的改性聚氨酯涂层的吸水率降低, 最低可达到约 0.5%。

4) 从 3.5%NaCl 溶液中浸泡 120 h 测得电化学低频阻抗值发现, 与未改性聚氨酯阻抗值相比, 改性涂层阻抗值提高约 2 个数量级。通过盐雾试验进一步验证了加入 MAPB 能够提高聚氨酯涂层的耐腐蚀能力。

参考文献:

- [1] JOSHI M, ADAK B, BUTOLA B S. Polyurethane nanocomposite based gas barrier films, membranes and coatings: A review on synthesis, characterization and potential applications[J]. Progress in materials science, 2018, 97: 230-282.
- [2] ZHANG F, LIU W, WANG S, et al. A novel and feasible approach for polymer amine modified graphene oxide to improve water resistance, thermal, and mechanical ability of waterborne polyurethane[J]. Applied surface science, 2019, 491: 301-312.
- [3] STEFANOVIĆ I S, ŠPIRKOVÁ M, OSTOJIĆ S, et al. Montmorillonite/poly(urethane-siloxane) nanocomposites: Morphological, thermal, mechanical and surface properties[J]. Applied clay science, 2017, 149: 136-146.
- [4] 贾建民, 郭睿. 无机纳米粒子改性聚氨酯的研究进展[J]. 中国皮革, 2010, 39(15): 42-45.
- [5] JIA Jian-min, GUO Rui. Research progress of polyurethane by inorganic nano-particles modification[J]. China leather, 2010, 39(15): 42-45.
- [6] 殷锦捷, 周华利. 有机硅和环氧树脂复合改性聚氨酯涂料的研制[J]. 表面技术, 2010, 39(6): 93-96.
- [7] YIN Jin-jie, ZHOU Hua-li. Preparation of organosilicon and epoxy resin modified polyurethane coating[J]. Surface technology, 2010, 39(6): 93-96.
- [8] LEI Liang, ZHANG Yan-hong, OU Can-bin, et al. Synthesis and characterization of waterborne polyurethanes with alkoxy silane groups in the side chains for potential application in waterborne ink[J]. Progress in organic coatings, 2016, 92: 85-94.
- [9] CHEN Yan-bai, XING Yuan-zhang, JIA Bing-dai, et al. A new UV curable waterborne polyurethane: Effect of C=C content on the film properties[J]. Progress in organic coatings, 2006, 55: 291-295.
- [10] JIN H J, YOUNG C H, JEONG H Y, et al. Waterborne polyurethane modified with poly(ethylene glycol) macromer for waterproof breathable coating[J]. Progress in organic coatings, 2017, 103: 69-75.
- [11] 汤晓东, 张振海, 徐丽萍, 等. 纳米 SiO_2 的改性及其对水性聚氨酯树脂复合涂层性能的影响[J]. 表面技术, 2013, 42(4): 12-16.
- [12] TANG Xiao-dong, ZHANG Zhen-hai, XU Li-ping, et al. Modification of nano- SiO_2 and its effect on the properties of waterborne polyurethane resin coating[J]. Surface technology, 2013, 42(4): 12-16.
- [13] 刘筱, 来水利, 马军虎, 等. 黄原胶改性水性聚氨酯的制备及性能[J]. 热固性树脂, 2019, 34(3): 7-10.
- [14] LIU Xiao, LAI Shui-li, MA Jun-hu, et al. Preparation and properties of xanthan modified waterborne polyurethane[J]. Thermosetting resin, 2019, 34(3): 7-10.
- [15] 严正, 程朝, 邱少稳, 等. 有机氟改性水性聚氨酯/酰亚胺的制备及其性能研究[J]. 粘接, 2018, 39(10): 19-24.
- [16] YAN Zheng, CHENG Zhao, QIU Shao-wen, et al. Preparation and properties of aqueous polyurethane/imide based on organic fluorine modification[J]. Adhesion, 2018, 39(10): 19-24.
- [17] 刘挺, 刘迪雅, 周文师, 等. 多官能有机硅低聚物改性阳离子水性聚氨酯的制备[J]. 有机硅材料, 2018, 32(S1): 10-14.
- [18] LIU Ting, LIU Di-ya, ZHOU Wen-shi, et al. Polyfunctional silicone oligomer modified cationic waterborne polyurethane[J]. Silicone material, 2018, 32(S1): 10-14.
- [19] FERRERO F. Solvent effect in grafting of liquid polybutadienes with maleic anhydride[J]. Progress in organic coatings, 2005, 53: 50-55.
- [20] TANG Jin-wei, WANG Jin-wei, HE Ye-dong, et al. Corrosion protection of galvanized sheet by maleic anhydride-g-liquid polybutadiene environmental friendly coatings[J]. Progress in organic coatings, 2008, 63: 195-200.
- [21] 戴亮, 林志峰, 朱兴元, 等. 氟碳/石墨烯复合涂层的耐蚀性能研究[J]. 电镀与精饰, 2018, 40(8): 11-17.
- [22] DAI Liang, LIN Zhi-feng, ZHU Xing-yuan, et al. Corrosion resistance of fluorocarbon/graphene composite coating[J]. Plating & finishing, 2018, 40(8): 11-17.
- [23] WANG Jin-wei, WU Di. Preparation and characterizations of RTV epoxy blends using amide maleic anhydride-g-liquid polybutadiene as both reactive toughening and curing components[J]. Journal of applied polymer science, 2017, 135: 45985-45992.
- [24] 王瑞. 超疏水聚氨酯涂层的制备与性能研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2018.
- [25] WANG Rui. Preparation and properties of superhydrophobic polyurethane coatings[D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2018.
- [26] DAVID R, RAJA V S, SINGH S K, et al. Development of anti-corrosive paint with improved toughness using carboxyl terminated modified epoxy resin[J]. Progress in organic coatings, 2018, 120: 58-70.
- [27] 张鉴清, 曹楚南. 电化学阻抗谱方法研究评价有机涂层[J]. 腐蚀与防护, 1998(3): 99-104.
- [28] ZHANG Jian-qing, CAO Chu-nan. Study and evaluation on organic coatings by electrochemical impedance spectroscopy[J]. Corrosion & protection, 1998(3): 99-104.
- [29] GHASEMI-KAHRIZSANGI A, SHARIATPANAH H, NESHATI J, et al. Corrosion behavior of modified nano carbon black/epoxy coating in accelerated conditions[J]. Applied surface science, 2015, 331: 115-126.