

基于东北地区环境下复合水性防腐涂料的制备及性能

王俊淇¹, 王森^{2*}, 郝成钢¹, 冀爽¹, 于瑞歆¹,
乔天宇¹, 刘鑫¹, 张兰河^{2*}

(1. 国网吉林省电力有限公司四平供电公司, 吉林 四平 136099; 2. 东北电力大学 化学工程学院, 吉林 吉林 132012)

摘要: 为提升水性丙烯酸树脂 (AP) 中掺杂氧化石墨烯 (GO) 的分散性和对金属腐蚀的防护能力, 以六亚甲基二异氰酸酯、对苯二胺、聚乙烯吡咯烷酮与 3-氨丙基三乙氧基硅烷对 GO 进行改性, 得到了强化分散型氧化石墨烯 (RDGO), 最后利用湿式转移法将 RDGO 和 AP 复合, 制备了水性防腐涂料 (RDGO/AP)。采用 FTIR、Raman、XRD、SEM、TGA 对 RDGO/AP 涂层进行了表征, 通过电化学和腐蚀实验考察其防腐蚀能力。结果表明, RDGO 呈二维晶体结构, 层间距从 GO 的 0.0761 nm 扩大至 0.1045 nm, 避免了 GO 的团聚现象; RDGO 的失重起点温度为 254 °C, 具有良好的热稳定性。与 AP 涂层相比, RDGO/AP 涂层水接触角 (98.00°) 增大了 3.99°, 硬度 (4H) 提升了两级, 附着力 (1 级) 提升了两级; 在质量分数 3.5% 的 NaCl 溶液中浸泡 14 d 后, 与 AP 涂层相比, RDGO/AP 涂层的腐蚀电压提高了 0.479 V, 腐蚀电流密度降低了 1.172×10^{-5} A/cm², 保护效率高达 99.9%。RDGO/AP 良好的防腐蚀能力归因于 RDGO 表面的羰基基团易与 AP 中的羟基基团发生交联反应, 提高了 RDGO 在丙烯酸树脂体系中的分散性, 增强了界面的黏结力, 提高了涂层的韧性和剪切强度, 加大了 RDGO 与成膜基底的结合力, 提升了涂层防腐效果。

关键词: 金属腐蚀; 涂料; 氧化石墨烯; 丙烯酸树脂; 对苯二胺; 建筑用化学品

中图分类号: TQ031.2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1003-5214 (2024) 09-2072-10

Preparation and properties of water-based composite anticorrosive coatings based on the environment in the Northeast China

WANG Junqi¹, WANG Sen^{2*}, HAO Chenggang¹, JI Shuang¹,
YU Ruixin¹, QIAO Tianyu¹, LIU Xin¹, ZHANG Lanhe^{2*}

(1. Siping Power Supply Company of State Grid Jilin Electric Power Limited Company, Siping 136099, Jilin, China; 2. School of Chemical Engineering, Northeast Electric Power University, Jilin 132012, Jilin, China)

Abstract: To improve the dispersibility and corrosion protection against metal corrosion of doped graphene oxide (GO) in water-based acrylic resin (AP), GO was modified with hexamethylene diisocyanate, *p*-phenylenediamine, polyethylene pyrrolidone and 3-aminopropyltriethoxysilane to prepare reinforced dispersion graphene oxide (RDGO), which then combined with AP through wet transfer method to synthesize water-based anti-corrosion coating (RDGO/AP). The RDGO/AP coating obtained was characterized by FTIR, Raman, XRD, SEM and TGA, and evaluated for its anti-corrosion ability by electrochemical and corrosion experiments. The results showed that RDGO exhibited a two-dimensional crystal structure, with the interlayer spacing increased from 0.0761 nm of GO to 0.1045 nm, thus preventing the aggregation phenomenon of GO. The RDGO exhibited a mass loss starting temperature of 254 °C, indicating good thermal stability. Compared with AP coating, the RDGO/AP coating showed an increase in

收稿日期: 2023-10-07; 定用日期: 2023-12-04; DOI: 10.13550/j.jxhg.20230838

基金项目: 国网吉林省电力有限公司科技项目 (2023-13); 吉林省发改委产业技术与开发项目 (2020C028-5)

作者简介: 王俊淇 (1994—), 男, 高级工程师, E-mail: 32275422@qq.com。联系人: 王森 (1998—), 男, 硕士生, E-mail: wangsen981020@163.com; 张兰河 (1971—), 男, 教授, E-mail: zhanglanhe@163.com。

water contact angle (98.00°) by 3.99° , the hardness (4H) by 2H, and the adhesion (level 1) by 2 levels. After soaked in a 3.5% (mass fraction) NaCl solution for 14 d, compared with the AP coating, the RDGO/AP coating had an increase in corrosion voltage by 0.479 V and decrease in the corrosion current density by 1.172×10^{-5} A/cm², with a protection efficiency up to 99.9%. The good corrosion resistance of RDGO/AP could be attributed to the fact that the carbonyl groups on the surface of RDGO were prone to grafting with the hydroxyl group in AP, improving the dispersibility of RDGO in the acrylic resin, strengthening the interfacial adhesion, increasing the toughness and shear strength of the coating, and elevating the adhesion between RDGO and film-forming substrate, thereby enhancing the anti-corrosion effect of the coating.

Key words: metal corrosion; coatings; graphene oxide; acrylic resin; *p*-phenylenediamine; building chemicals

水性丙烯酸树脂 (AP) 具有高黏结性、耐候性和力学稳定性的特点, 被广泛用于金属的腐蚀防护^[1-3]。然而, AP 的羟基含量高、孔隙率大^[4-5], 腐蚀因子 (如 H₂O、Cl⁻、O₂) 能够通过孔隙进入金属界面, 影响防腐效果^[6-7]; 同时, 高孔隙率还会加速涂层-金属界面的水解, 降低涂层的黏附性, 造成涂层渗漏^[8-10]。采用石墨烯插层于树脂中, 能够阻隔腐蚀因子穿过涂层到达金属界面, 提高涂层的耐腐蚀性^[11]。但是, 石墨烯以 *sp*² 杂化方式连接的碳原子紧密堆积, π - π 键和片层状结构的存在易导致石墨烯发生团聚, 涂层的防腐性能受到影响。与石墨烯相比, 氧化石墨烯 (GO) 的空间片层结构大, 含氧官能团易与树脂相结合^[12]。然而, 六元环碳结构在 GO 内占比高, 降低了 GO 的分散性, 因此, 需要寻找提高 GO 在 AP 中分散性的方法。朱科等^[13]利用三羟甲基丙烷三缩水甘油醚与 GO 表面共价键连接, 提高了 GO 在树脂中的分散性及其对腐蚀介质的屏蔽性能, 经过 20 d 的浸泡后, 仍有较高的低频阻抗。陈虹雨等^[14]采用磺化聚苯胺与聚乙烯亚胺还原 GO, 再与水性环氧树脂共混, 制备出防腐效率达到 99.19% 的水性防腐涂层。POONEH 等^[15]研究了丙基异氰酸酯官能化改性 GO, 将其掺杂至聚氨酯涂层中, 提高了涂层的机械和防腐性能。但这些研究主要聚焦于单一或简单组分化合物对 GO 进行改性, 以提高其在树脂中的分散性及防腐效果。

对苯二胺和 GO 具有相似的分子尺寸; 六亚甲基二异氰酸酯 (Tri-HDI) 存在 O、N 配位原子和 H—C—N 基团, 能够与 GO 的含氧官能团发生偶联反应, 有利于提高改性 GO 的力学性能; 3-氨丙基三乙氧基硅烷 (APTES) 能够诱导 GO 表面复合硅基基团, 提高 GO 的强度^[16]; 聚乙烯吡咯烷酮 (PVP) 具有较好的成膜性、黏结性, 它们的加入能够改善 GO 的分散性能和涂层的物理性能。但是, 关于对苯二胺、Tri-HDI、APTES、PVP 和 GO 的相互作用机理及其对 AP 防腐性能的影响尚不清楚。

东北地区的土壤类型以暗棕土壤为主^[17], 具有肥力足、有机质含量高、黏性大等特点, 对金属设

备腐蚀更严重, 因此对涂料的防腐性能要求更高。

本文拟采用对苯二胺、APTES 与 GO 发生接枝反应, 再加入 PVP 促进涂料的黏结性来制备强化分散型氧化石墨烯 (RDGO), 避免 GO 的团聚现象; 将 RDGO 与水性 AP 掺杂制备防腐涂料 (RDGO/AP), 用作东北地区暗棕土壤中的设备防腐涂料。利用 FTIR、XRD 和 Raman 分析涂料的官能团, 采用 TGA 和 SEM 研究涂料的热稳定性和微观形貌, 通过电化学交流阻抗 (EIS) 和极化曲线 (Tafel) 探索涂料在暗棕土壤中的防腐性能。RDGO/AP 的开发能够有效解决东北地区金属设备易腐蚀的问题, 为各类金属设备提供保护, 并且为多组分化合物改性 GO 以提升其在树脂中的分散性及防腐效果的研究提供参考。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

鳞片石墨 (质量分数 $\geq 99.6\%$), 南京先锋纳米材料科技有限公司; 硝酸钠、乳化剂 OP-10、对苯二胺, 天津市福晨化学试剂有限公司; 磷酸 (质量分数 85%)、高锰酸钾、过氧化氢 (质量分数 30%), 辽宁泉瑞试剂有限公司; 盐酸 (质量分数 36%~38%)、浓硫酸 (质量分数 95%~98%), 天津市北联精细化学品开发有限公司; PVP、Tri-HDI (C₈H₁₂N₂O₂)、APTES, 上海阿拉丁生化科技股份有限公司; AP, 泰国 Hanwha Solutions 公司; 消泡剂 (HT-504)、固化剂 (AR-2), 南通哈泰化工有限公司; 无水乙醇, 天津市永大化学试剂有限公司。实验中所用试剂均为分析纯。

Agilent-630 型傅里叶变换红外光谱仪 (FTIR)、INVIA 型拉曼光谱仪 (Raman), 美国 Agilent 公司; Ultima IV 型 X 射线衍射仪 (XRD), 日本 Rigaku 公司; Star 型热重分析仪 (TGA), 美国 Mettler-Toledo 公司; JSM-6480 型扫描电子显微镜 (SEM), 日本 JEOL 公司; PARSTAT 3000A-DX 型电化学工作站, 美国 Princeton 公司; SZ-CAMB1 型接触角测量仪,

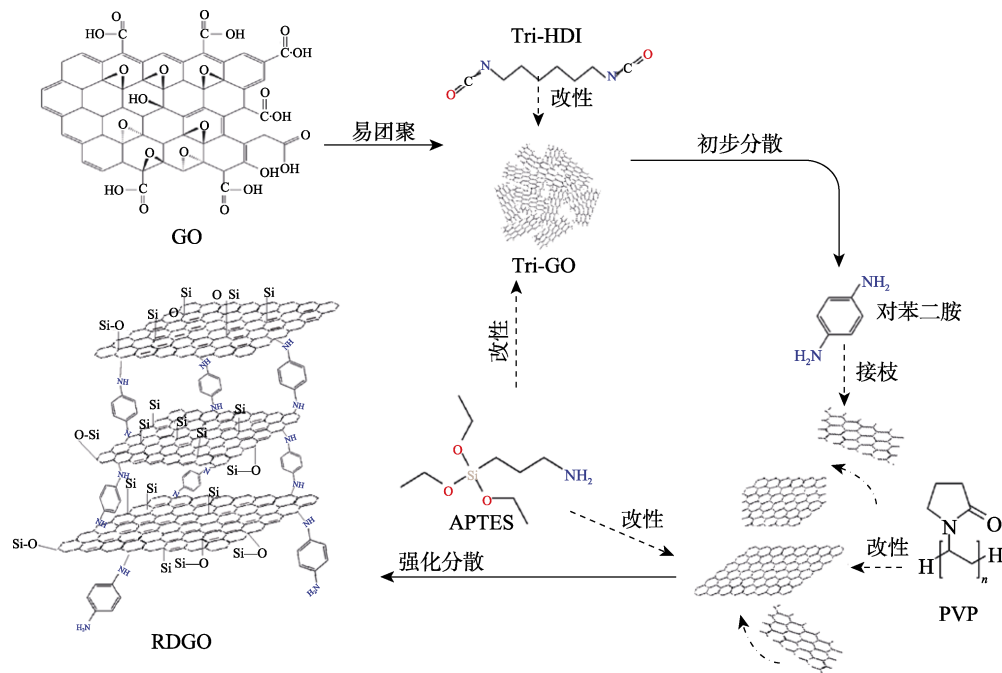
上海轩准仪器有限公司；QH-Q-A 型铅笔硬度计，华
国精密检测设备厂；QFH-A 型漆膜划格器，沧
州中建精密仪器有限公司；AFA-IV 型自动涂布
机，东莞市大来仪器有限公司。

1.2 方法

1.2.1 Tri-GO 的制备

采用改良的 Hummers 法^[18]制备 GO。将 2.50 g 鳞片石墨、1.25 g 硝酸钠与 53 mL 浓硫酸置于烧杯中，在冰水浴条件下静置混合 5 min，加入 6 mL 磷酸，搅拌 10 min，温度保持在 4 °C 以下，缓慢加入 7.5 g 高锰酸钾，搅拌 60 min。然后将烧杯置于 40 °C 水浴中搅拌 60 min，搅拌结束后，将混合物加热至 95~98 °C，持续搅拌反应 60 min，添加去离子水至混合物体积增至 400 mL，静置 10 min 后缓慢滴加过氧化氢 10 mL，得到悬浊液，进行离心处理（5000 r/min，5 min）。采用去离子水和质量分数 5% 的盐酸洗涤沉淀物，重复离心、洗涤直至洗涤液呈中性，最后将样品于 80 °C 下真空干燥 6 h 后研磨、筛分（400 目），得到 GO 粉末。

采用溶液共混法用 Tri-HDI 对 GO 进行改性。



1.2.3 RDGO/AP 的制备

称取 1 g 的 RDGO 粉末分散于 10 mL 去离子水中，超声（150 W）0.5 h，形成 RDGO 分散液。称取 50 g AP，加入 5 mL 乳化剂 OP-10，再与 RDGO 分散液混合，放入 80 °C 水浴锅中搅拌 2 h，通过湿法转移反应得到胶状涂料^[19]，继续加入 2 mL 的 OP-10 乳化剂，当涂料黏度增大后，继续添加成膜助剂（3 mL 消泡剂、0.5 mL 固化剂），搅拌混合后，超声（150 W）1 h，得到 RDGO/AP 涂料。利用自

将 1 mg 的 GO 粉末超声（150 W）分散在 1 mL 去离子水中，分散均匀后加热至 90 °C，并将 1 mL 的 Tri-HDI、2 mL 的 APTES 加入至 GO/水分散液中。通过机械搅拌和超声（150 W）振荡将 Tri-HDI 和 GO 接枝复合后，过滤，用无水乙醇和去离子水交替洗涤、离心、干燥、研磨、筛分（400 目），得到 Tri-GO 粉末。

1.2.2 RDGO 的制备

利用水热法制备 RDGO，其路线如下所示。称取 0.5 g 的 Tri-GO 粉末和 200 mL 去离子水于烧杯中混合均匀后，超声（150 W）分散 1.5 h，得到固液比（mg : mL）为 2.5 : 1 的 Tri-GO 分散液；将烧杯置于 80 °C 水浴锅中，加入 0.8 g 对苯二胺颗粒至分散液中，在 800~1200 r/min 转速下搅拌 2 h，分散液颜色逐渐呈紫色。继续搅拌反应 1.5 h 后，加入 0.2 g 的 PVP，缓慢滴入 2 mL 的 APTES。充分反应 2 h 后，进行离心处理（5000 r/min，5 min），采用 25 mL 无水乙醇和 20 mL 去离子水交替洗涤、真空干燥（80 °C）后研磨、筛分（400 目），得到黑色 RDGO 粉末。

动涂布机将涂料涂布于低碳钢（Q235）上，室温固化 48 h 后，得到 RDGO/AP 涂层，进行腐蚀实验。

调整 RDGO 粉末加入量分别为 AP 质量的 0、1%、5%、10%、15%，其他实验条件不变，制备 AP、RDGO/AP(1%)、RDGO/AP(5%)、RDGO/AP(10%)、RDGO/AP(15%)涂层。

1.3 腐蚀实验

为了满足实际工程应用需要，通过在吉林市丰满区输变电杆塔下进行埋片实验，确定土壤腐蚀的

条件。将低碳钢(裸钢)和表面涂覆 RDGO/AP 的低碳钢在暗棕土壤腐蚀环境中腐蚀 14 d, 分析腐蚀前后的表面形貌变化, 考察 RDGO/AP 涂层对低碳钢的保护能力。

采用电化学工作站在三电极(氯化银电极、石墨电极、工作电极)体系分析涂料的防腐性能。根据开路电位设定 Tafel 曲线的初始电位和终止电位, 工作电极采用 60 mm×100 mm×0.3 mm 的低碳钢(Q235)。分别将 AP 涂料和 RDGO/AP 涂料涂覆于工作电极的反应面上, 涂层厚度控制在(0.5±0.1) mm, 干燥固化后在质量分数 3.5% 的 NaCl 电解质溶液和暗棕土壤中浸泡 14 d 进行 Tafel 及 EIS 测试。

1.4 表征与测试

FTIR 表征材料的官能团, 波数范围 4000~500 cm⁻¹。XRD 表征改性 GO 的晶型, 靶材 Cu, 扫描范围 2θ=5°~80°。Raman 表征碳结构分离程度。TGA 分析样品质量与温度之间变化关系, 升温范围为 30~500 °C, 升温速率为 10 °C/min。SEM 表征涂层的微观形貌。

Tafel 测试: -250~250 mV, 扫描速率为 0.33 mV/s。对测得的极化曲线进行拟合得到腐蚀电压 (E_{corr})、腐蚀电流密度 (I_{corr})、阳极反应塔菲尔斜率 (β_a)、阴极反应塔菲尔斜率 (β_c)。将拟合数据带入公式(1)、(2), 计算得到极化电阻 (R_p) 和涂层保护效率 (P_i)。

$$R_p = \frac{\beta_a \beta_c}{2.303(\beta_a + \beta_c) I_{\text{corr}}} \quad (1)$$

$$P_i / \% = \left[1 - \left(\frac{I_{\text{corr}}}{I'_{\text{corr}}} \right) \right] \times 100 \quad (2)$$

式中: I_{corr} 为腐蚀电流密度, A/cm²; β_a 为阳极反应塔菲尔斜率, V/dec; β_c 为阴极反应塔菲尔斜率, V/dec; P_i 为防腐涂层的保护效率, %; I'_{corr} 为裸钢的腐蚀电流密度, A/cm²; R_p 为极化电阻, Ω/cm²。

根据公式(3)计算涂层的腐蚀速率(X)。

$$X = \frac{87600 \times \Delta m}{t \times A \times \rho} \times 100 \quad (3)$$

式中: X 为腐蚀速率, mm/a; Δm 为样品腐蚀实验前后质量差, g; t 为浸泡时间, h; A 为样品腐蚀面积, cm²; ρ 为样品密度, g/cm³。

EIS 测试: 起始频率 1×10⁵ Hz, 结束频率 0.01 Hz。采用接触角测量仪测试涂层的水接触角。根据 GB/T 6739—2022《色漆和清漆 铅笔法测定漆膜硬度》的方法对涂层铅笔硬度进行测试: 垂直握住铅笔, 将待测涂层放在水平、稳固的表面上, 缓慢均匀地推动铅笔, 推动足够长的距离目视判断涂层是否出现缺陷。根据 GB/T 9286—2021《色漆和清漆 划格试验》的方法, 利用划格法对各个涂层的附着力进行

测试: 将涂片放置到平整的平面上, 将刀刃垂直涂层, 以均匀的速度进行 6 道切割, 观察切割结果, 参考标准中的表面外观判断附着力等级。

2 结果与讨论

2.1 RDGO 的组成和结构分析

2.1.1 SEM 和 XRD 分析

图 1 为 GO 与 RDGO 的 SEM 图。由图 1 可观察到, GO 片层堆叠在一起, 呈团聚形态(图 1a), 说明 GO 的片层容易聚集, 若将其直接掺杂至树脂中, 团聚在一起的 GO 难以发挥有效的防腐效果, 不能完全阻碍腐蚀介质的侵入, 可能影响涂层保护效率; 而 RDGO 由聚集、皱缩的薄片叠加而成, 呈紊乱不规则排列在一起的层状结构(图 1b)。形貌变化的原因可能是, Tri-HDI、对苯二胺与 GO 的羟基和羧基反应生成氨基甲酸酯和酰胺官能团, 这些官能团的结合削弱了 GO 片层间的范德华力, 起到了阻隔片层间团聚的作用。对比图 1a、b, 与 GO 相比, RDGO 片层间保留着一定间隙, 分散性较好。

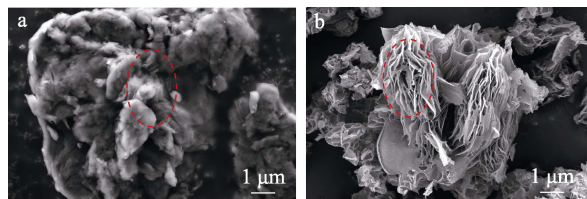


图 1 GO (a) 和 RDGO (b) 的 SEM 图
Fig. 1 SEM images of GO (a) and RDGO (b)

图 2 为 GO、Tri-GO 和 RDGO 的 XRD 谱图。由图 2 可知, GO 在 2θ=11.32° 处出现的衍射特征峰对应(001)晶面, 峰强度高, 半峰宽较窄, 无其他杂峰, 说明 GO 的结构完整稳定。根据布拉格方程 [$2d \sin \theta = n\lambda$, 式中: d 为晶面间距, nm; θ 为入射 X 射线与相应晶面的夹角, (°); λ 为 X 射线的波长, nm; n 为衍射级数] 计算 GO 的层间距 $d=0.0761$ nm, 表明层间距较大, 能够进行改性和修饰; Tri-GO 在 2θ=11.15° 处的衍射峰强度低于 GO, 峰位负向移动, 在 2θ=19.48° 和 23.36° 处出现宽泛、平滑的非晶峰, 说明 Tri-GO 的结晶度较低^[20-21], 这是因为, Tri-HDI 的 C—N 基团和 GO 的部分含氧基团相连, 改变了 GO 的片层结构, 扩大了片层间距; 与 Tri-GO 相比, RDGO 位于 2θ=8.23° 处的衍射峰进一步负向移动, 根据布拉格方程计算 $d=0.1045$ nm, 说明对苯二胺和 PVP 的加入进一步扩大了 GO 的层间距。在 2θ=19.48°、21.04°、21.85°、23.36° 处均出现尖锐的特征峰, 说明对苯二胺和 PVP 取代了 GO 的部分含氧基团, 导致改性后的 GO 呈二维晶体结构, 片层规则堆叠, 加大了 RDGO 结构的无序程度。

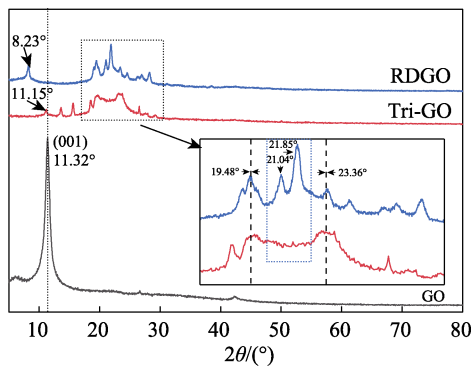


图 2 GO、Tri-GO 和 RDGO 的 XRD 谱图
Fig. 2 XRD patterns of GO, Tri-GO and RDGO

2.1.2 FTIR 和 Raman 分析

图 3 为 GO、Tri-HDI、Tri-GO 和 RDGO 的 FTIR 谱图。

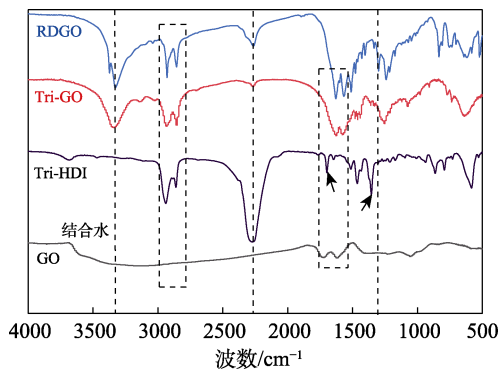


图 3 GO、Tri-HDI、Tri-GO、RDGO 的 FTIR 谱图
Fig. 3 FTIR spectra of GO, Tri-HDI, Tri-GO and RDGO

由图 3 可知，在 GO 的 FTIR 谱图中， 3328 cm^{-1} 对应—OH 的伸缩振动峰， 1726 和 1618 cm^{-1} 对应 C=O 键的伸缩振动峰， 1066 cm^{-1} 对应 C—O—C 的不对称弯曲振动峰；在 Tri-HDI 的 FTIR 谱图中， 2928 和 2855 cm^{-1} 对应 C—H 键的对称弯曲振动峰， 2271 cm^{-1} 对应—N≡C 基团的伸缩振动峰， 1357 cm^{-1} 对应—N—C—O 基团中 C—N 的伸缩振动峰；在 Tri-GO 的 FTIR 谱图中， 2928 和 2855 cm^{-1} 对应 C—H 键的对称弯曲振动峰， 1702 和 1637 cm^{-1} 对应 C=O 的拉伸振动峰， 1478 cm^{-1} 对应 C—N 基团变形振动的耦合作用^[22]，与 Tri-HDI 相比， 1702 、 1637 cm^{-1} 处的 C=O 基团对应的吸收峰、 1357 cm^{-1} 处的一N—C—O 基团对应的吸收峰消失， 2271 cm^{-1} 处的一N≡C 基团特征峰强度减弱，证明 Tri-GO 由官能团接枝效应引发，而不是简单的物理掺杂；在 RDGO 的 FTIR 谱图中， 2928 和 2855 cm^{-1} 对应 C—H 的对称弯曲振动峰，峰形比 Tri-GO 更加突出， 1631 和 1571 cm^{-1} 处对应 C=O 的拉伸振动峰且峰强度增加，主要由于 C—O—C 发生了开环反应和有机物的

掺杂效应，使得 C=O 键的强度加大。由于 APTES 的加入，Tri-GO 与 RDGO 在 1184 cm^{-1} 处均出现了 Si—O—C 的吸收峰^[23]，且 RDGO 的吸收峰强度更高，说明 Si—O—C 基团的含量较大。由于对苯二胺的胺基可使 GO 片层的 C—O—C 基团开环，并与—COOH 基团发生脱水缩合，因此， 1295 cm^{-1} 处吸收峰代表生成新的 C—N 基团，证明 RDGO 被成功制备。

通过对比 FTIR 谱图结果可知，由于对苯二胺的作用，RDGO 的 C—N 伸缩振动峰加强，C—O—C 开链后的 C=O 基团增多，当改性 GO 中的 C=O 基团增多时，这些基团可以与溶剂或基体中的氢原子形成更多的氢键^[24]。氢键作为一种弱作用力，可以增加改性 GO 与树脂之间的相互作用力，从而提高石墨烯的分散性。

图 4 为 GO、Tri-GO 和 RDGO 的 Raman 谱图。由图 4 可知，在 GO 的 Raman 谱图中， 1350 和 1580 cm^{-1} 处分别为 D 和 G 特征吸收峰^[25]。通过计算得到 GO、Tri-GO 和 RDGO 的 D 和 G 特征吸收峰强度比 (I_D/I_G) 分别为 0.926、1.018、1.201，Tri-GO 比 GO 大 0.092，说明 Tri-HDI 促进了 GO 的分散；RDGO 比 Tri-GO 大 0.183，说明对苯二胺和 PVP 的加入进一步强化了 Tri-GO 的分散。

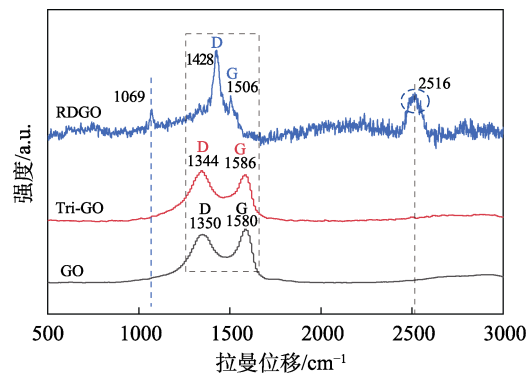


图 4 GO、Tri-GO 和 RDGO 的 Raman 谱图
Fig. 4 Raman spectra of GO, Tri-GO and RDGO

通过对比 GO、Tri-GO 和 RDGO 的峰形、峰位置可知，RDGO 的 G 峰和 D 峰相互靠拢、峰形尖锐，这是由于 RDGO 的制备过程中 GO 的苯环与对苯二胺的六元环状共轭不饱和结构相结合。同时， 1069 和 2516 cm^{-1} 处分别出现 C—N 峰和 N—H 峰，均证明 RDGO 中对苯二胺、Tri-HDI 和 GO 发生了化学反应。

2.1.3 TG 分析

表 1 为石墨、GO、Tri-GO 和 RDGO 的 TG 数据。在 $30\sim 200\text{ }^\circ\text{C}$ 内，石墨失重率仅为 1.34%，主要是由部分水分子的蒸发导致的。石墨的 π 键具有很高的键能 (350 kJ/mol)，其碳原子的松散组合形成的六元环网络具有很强的稳定性，分布均匀，不易

发生断裂和变形, 能够承受极高的温度, 后续测试也难以出现明显的失重温度区间。在 30~177 °C 的升温过程中, GO 内部的水分子逐步蒸发; GO 的失重温度区间为 178~237 °C, GO 失重率达到 64.81%, 这主要是由于 GO 发生脱羧反应, 部分含氧官能团裂解产生气体所致; 随着温度的继续提高, 残炭量缓慢下降, 并逐渐趋于稳定。经过 Tri-HDI 改性后

的 GO 热稳定性大大提高, 说明改性 GO 的官能团结构更加稳定, 不易断裂^[26-27]。RDGO 的失重起点温度为 254 °C, 与 Tri-GO 的失重起点温度 228 °C 相比延后了 26 °C, 说明 RDGO 的热稳定性提高; 但在 254~341 °C 内, RDGO 的失重率为 65.02%, 高于 Tri-GO (53.95%), 这可能是部分未参加反应的化合物被高温裂解造成的。

表 1 石墨、GO、Tri-GO、RDGO 的 TG 数据
Table 1 TG data of graphite, GO, Tri-GO and RDGO

	失重温度区间/°C	失重率/%	失重温度区间/°C	失重率/%	失重温度区间/°C	失重率/%
石墨	30~200	1.34	201~350	0.42	351~500	0.15
GO	30~177	19.23	178~237	64.81	238~500	4.56
Tri-GO	30~227	7.08	228~387	53.95	388~500	10.57
RDGO	50~253	11.14	254~341	65.02	342~500	17.95

2.2 涂料的防腐性能分析

2.2.1 Tafel 分析

图 5 为低碳钢 (裸钢)、AP 涂层和 RDGO/AP 涂层的极化曲线。表 2 为极化曲线相关参数。

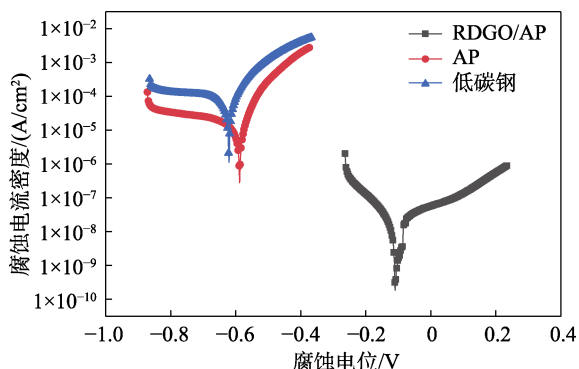


图 5 低碳钢 (裸钢)、AP 涂层、RDGO/AP 涂层的 Tafel 曲线

Fig. 5 Tafel curves of low-carbon steel (bare steel), AP coating and RDGO/AP coating

表 2 低碳钢 (裸钢)、AP 涂层和 RDGO/AP 涂层的 Tafel 曲线参数

Table 2 Tafel curve parameters of low-carbon steel (bare steel), AP coating and RDGO/AP coating

参数	样品		
	低碳钢 (裸钢)	AP 涂层	RDGO/AP 涂层
E_{corr}/V	-0.618	-0.588	-0.109
$I_{corr}/(A/cm^2)$	1.839×10^{-5}	1.174×10^{-5}	1.799×10^{-8}
$\beta_a/(V/dec)$	0.091	0.123	0.222
$\beta_c/(V/dec)$	0.756	2.012	0.105
$R_p/(\Omega/cm^2)$	1.915×10^3	4.750×10^3	1.915×10^6
$P_i/\%$	—	36.2	99.9

注: “—” 代表无数据。

由图 5 和表 2 可知, 与低碳钢相比, 涂覆 AP 和涂覆 RDGO/AP 的 Q235 钢阳极支路与阴极支路均

向电流密度较低的方向移动, 腐蚀电位正移, 说明 RDGO/AP 涂层显著提高了碳钢的耐腐蚀性能^[28-29]。低碳钢的 E_{corr} 和 I_{corr} 分别为 $-0.618 V$ 和 $1.839 \times 10^{-5} A/cm^2$, $R_p=1.915 \times 10^3 \Omega/cm^2$, 表明低碳钢表面无防护措施, 表面稳定性差, 腐蚀离子直接入侵到低碳钢表面, 破坏金属基体。AP 涂层的 E_{corr} 和 I_{corr} 分别为 $-0.588 V$ 和 $1.174 \times 10^{-5} A/cm^2$, R_p 为 $4.750 \times 10^3 \Omega/cm^2$, 表明由于 AP 涂层的阻隔作用, 金属表面的稳定性提高, 但 AP 涂层对低碳钢的保护作用较小, P_i 仅为 36.2%, AP 经风干、固化后产生大量的孔隙, 降低了涂层的阻隔性能, 腐蚀离子到达涂层表面, 导致金属基体被腐蚀。RDGO/AP 涂层的 E_{corr} 为 $-0.109 V$, I_{corr} 为 $1.799 \times 10^{-8} A/cm^2$, R_p 为 $1.915 \times 10^6 \Omega/cm^2$ 。与 AP 涂层相比, E_{corr} 提高了 $0.479 V$, I_{corr} 降低了 $1.172 \times 10^{-5} A/cm^2$, 表明 RDGO 对低碳钢的保护效果更好, P_i 高达 99.9%。RDGO 的片层结构能够促进其在 AP 中的分散, 因此, RDGO/AP 内部形成了致密结构, 纳米粒子的掺杂可充分阻隔腐蚀介质的侵入, 从而提升了涂层的防腐能力, 增强了涂层的保护效果。

2.2.2 EIS 分析

图 6 为 RDGO/AP 涂层 (未腐蚀) 和在质量分数 3.5% 的 NaCl 溶液中浸泡 14 d 后的裸钢、AP 涂层和 RDGO/AP 涂层的 EIS 谱图和采用 Zview 软件进行等效电路拟合的等效电路模拟结果。

腐蚀过程一般分为 3 个阶段: (1) 腐蚀介质利用涂层表面的孔状结构扩散至涂层内部; (2) 腐蚀介质透过涂层在金属表面发生腐蚀作用; (3) 腐蚀反应发生一段时间后, 腐蚀产物逐渐在界面堆叠^[30]。由图 6 的 EIS 谱图可知, 未腐蚀的 RDGO/AP 涂层的 EIS 测试结果主要由电荷传递阻抗斜线组成, 且未出现扩散阻抗弧, 说明 RDGO/AP 涂层的拟合半径大, 极化电阻高, 对腐蚀离子的阻隔效果好。

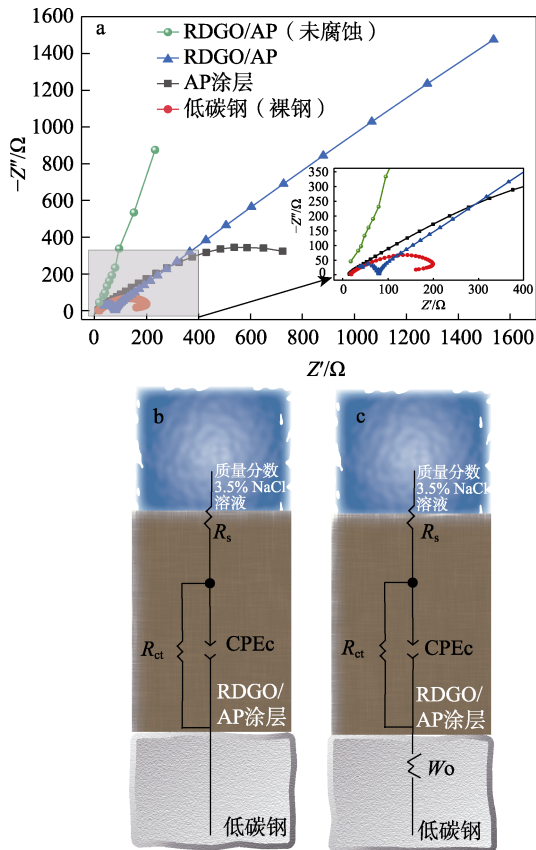


图 6 RDGO/AP 涂层（未腐蚀）及在质量分数为 3.5% 的 NaCl 溶液中浸泡 14 d 的低碳钢（裸钢）、AP 涂层、RDGO/AP 涂层的 EIS 谱图 (a); RDGO/AP 涂层腐蚀前 (b)、后 (c) 的等效电路图

Fig. 6 EIS spectra of RDGO/AP coating (no corrosion) as well as low carbon steel (bare steel), AP coating and RDGO/AP coating immersed in 3.5% (mass fraction) NaCl solution for 14 d (a); Equivalent circuit diagrams of RDGO/AP coating before (b) and after (c) corrosion

在质量分数 3.5% 的 NaCl 溶液中浸泡 14 d 后，低碳钢在低频区产生阻抗弧，这是因为，低碳钢表面无涂层防护，直接发生了氧化反应^[31]。AP 涂层的 EIS 谱图由高频区电荷传递阻抗斜线和低频区扩散阻抗弧构成，说明在质量分数 3.5% 的 NaCl 溶液浸泡过程中，AP 涂层固化成膜时产生了孔隙，这为 H₂O 和 Cl⁻ 进入金属表面提供了通道，AP 涂层被腐蚀离子穿透，金属发生腐蚀，涂层的防腐性能较差。而 RDGO/AP 涂层的阻抗谱图由高频区电荷传递阻抗弧和低频区扩散阻抗斜线构成；与腐蚀后的 AP 涂层相比，腐蚀后的 RDGO/AP 涂层高频电荷传递阻抗弧半径更大，低频区的阻抗曲线呈斜线扩散，这是因为，RDGO 表面的羧基基团与 AP 中的羟基基团发生交联反应，提高 RDGO 的分散性，填充了 AP 的部分孔隙和缺陷，因此，对腐蚀离子有更强的阻隔作用。

由图 6b 可知，RDGO/AP 涂层与金属之间存在较大的涂层电阻 (R_{ct})，表明 RDGO/AP 涂层对金属的保护能力强；由图 6c 可知，在质量分数 3.5% 的 NaCl 溶液中浸泡 14 d 后，RDGO/AP 由介质电阻 (R_s)、涂层恒相电容 ($CPEc$)、 R_{ct} 、扩散阻抗 (W_o) 组成，Warburg 扩散阻抗的存在表明，当涂层表面浸入电解液时，在电解液和涂层之间的界面形成一定厚度的扩散层，有助于阻隔腐蚀因子的侵入。

2.3 涂层腐蚀前后的形貌分析

图 7 为腐蚀实验的实地取样、埋片场景图。



图 7 腐蚀实验实地取样、埋片图

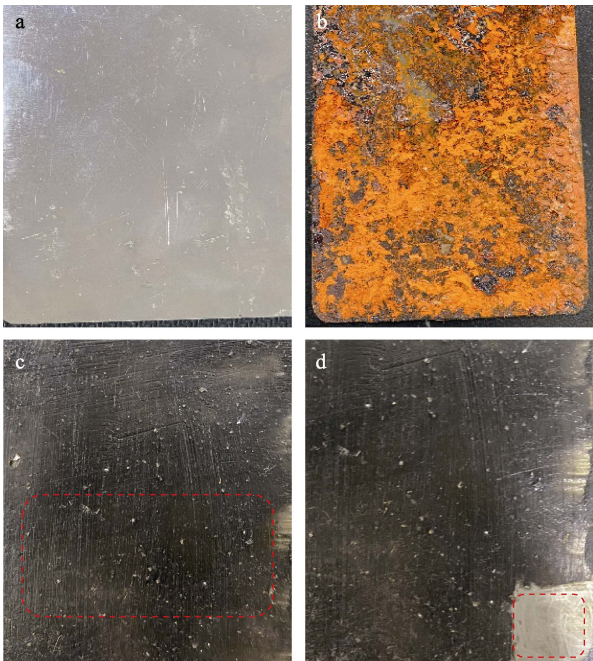
Fig. 7 Corrosion test field sampling and embedding diagram

图 8 为低碳钢（裸钢）和 RDGO/AP 涂层在腐蚀前后的对比照片。由图 8 可知，低碳钢（裸钢）经过 14 d 的腐蚀实验后，出现较为严重的腐蚀现象（图 8a、b），这是因为，铁原子和 Cl⁻、OH⁻、O₂ 等发生氧化反应，形成氧化亚铁、氢氧化铁和四氧化三铁等腐蚀产物，这种反应持续进行，直到低碳钢完全被腐蚀^[32]；而固化后的 RDGO/AP 涂层表面呈黑色，经过多次划痕测试，涂层表面仍较为坚韧，物理防护能力较强（图 8c），经过 14 d 的腐蚀实验后，涂层表面未发生明显变化（图 8d），其保护下的金属基体也未发生腐蚀（图 8d 右下角框内区域）。

图 9 为 RDGO/AP 涂层和 RDGO/AP 涂层保护下的金属基体表面的 SEM 图。

由图 9 可知，RDGO/AP 涂层的微观形貌呈褶皱、表面颗粒化状态（图 9a），说明改性 GO 纳米填料的存在有助于提高涂层韧性和机械强度。剖开 1 cm² 的 RDGO/AP 涂层后，能够清晰地发现，碳钢表面未发生腐蚀作用，金属基体完整，未出现腐蚀坑（图 9b），说明 RDGO/AP 涂层对碳钢保护效果良好。

根据公式 (3) 计算得到低碳钢（裸钢）、AP 涂层、RDGO/AP 涂层的腐蚀速率分别为 0.5775、0.0275、0.0016 mm/a，可以看出，RDGO/AP 涂层的腐蚀速率最低，说明 RDGO/AP 涂层有效延缓了金属腐蚀，这与电化学阻抗谱和极化曲线的分析结果相符。



a、b—低碳钢; c、d—RDGO/AP 涂层

图 8 腐蚀实验前(a、c)、后(b、d)的低碳钢和 RDGO/AP 涂层的照片

Fig. 8 Photos of low carbon steel and RDGO/AP coating before (a, c) and after (b, d) corrosion

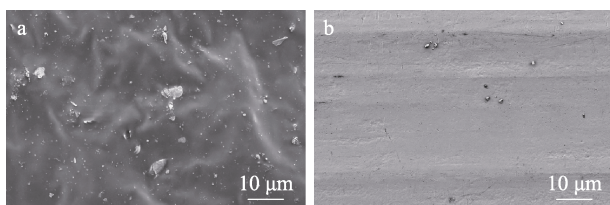


图 9 RDGO/AP 涂层 (a) 和 RDGO/AP 涂层保护下的金属基体 (b) 表面 SEM 图

Fig. 9 SEM images of RDGO/AP coating (a) and the surface of the metal substrate under RDGO/AP coating (b)

2.4 涂层物理性能分析

2.4.1 水接触角分析

图 10 为 AP 涂层与 RDGO/AP 涂层的水接触角测试结果。

由图 10 可知, AP 涂层的水接触角为 94.01° (图 10a), 说明 AP 涂层具有较低的疏水性, 这是因为, AP 中含有羟基基团, 导致 AP 涂层固化成膜后疏水性较差; 与 AP 涂层相比, RDGO/AP 涂层的水接触角 (98.00°) 提高了 3.99° , 耐水性增强, 这是因为, RDGO 材料的表面具有硅基基团, 能够降低分子链间的自由体积, 增加涂层的疏水性^[33], GO 纳米粒子的掺杂使 RDGO/AP 涂层表面存在褶皱、粗糙结构 (图 9a)。RDGO/AP 涂层的耐水性增强, 适合在降水量丰富的东北地区应用。

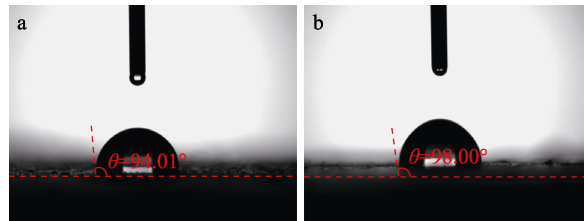


图 10 AP 涂层 (a) 和 RDGO/AP 涂层 (b) 的水接触角
Fig. 10 Water contact angle of AP coating and RDGO/AP coating

2.4.2 硬度和附着力分析

图 11 为 AP、RDGO/AP(1%)、RDGO/AP(5%)、RDGO/AP(10%)、RDGO/AP(15%)涂层的铅笔硬度和附着力测定结果。可以看出, AP 涂层的铅笔硬度为 2H, RDGO/AP(1%)涂层的铅笔硬度达到 3H, 比 AP 涂层提升了 1 级。随着 RDGO 加入量的增加, RDGO/AP(5%)涂层、RDGO/AP(10%)涂层、RDGO/AP(15%)涂层的铅笔硬度达到 4H, 说明过多的 RDGO 并不能一直提高涂层的硬度, 这是因为, 过多的填料易导致涂层发生开裂、收缩, 化学稳定性变差。

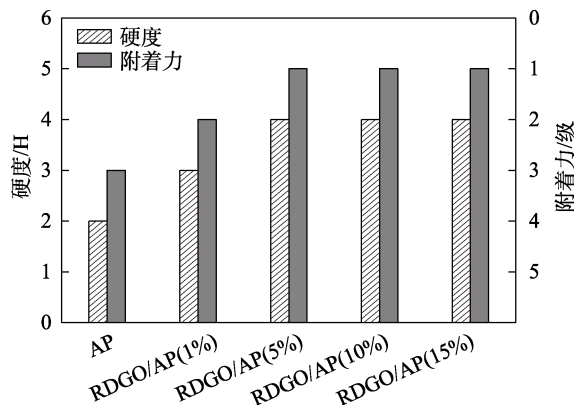


图 11 AP、RDGO/AP(1%)、RDGO/AP(5%)、RDGO/AP(10%)、RDGO/AP(15%)涂层的铅笔硬度和附着力

Fig. 11 Pencil hardness and adhesion of AP, RDGO/AP(1%), RDGO/AP(5%), RDGO/AP(10%) and RDGO/AP(15%) coatings

由附着力测定结果可知, AP 涂层附着力为 3 级, RDGO/AP(1%)涂层附着力达到 2 级, 随着 RDGO 加入量的增加, RDGO/AP(5%)、RDGO/AP(10%)、RDGO/AP(15%)的附着力达到 1 级, 主要是由于 RDGO 的部分极性基团 ($-COOH$ 等) 引入到聚合物树脂中产生共价键, 增大了涂层的附着力^[34]。硬度和附着力测定结果表明, 与 AP 涂层相比, RDGO/AP 涂层更能适用东北地区的严苛环境条件。

3 结论

(1) 采用液相合成法将 APTES、对苯二胺通过共价键连接改性 GO, 制备了强化分散型 RDGO,

增大了 GO 片层之间的层间距；将 RDGO 与 AP 结合后，其表面的羧基基团易与树脂中的羟基基团发生交联反应，提高 RDGO 的分散性，加大 RDGO 与成膜基底的结合力，使 RDGO 有效地分散在水性丙烯酸树脂中，充分堵塞树脂固化产生的孔隙，提升涂层防腐效果。

(2) RDGO 经过 Tri-HDI、对苯二胺和硅烷偶联后，热稳定性较 GO 提高；GO 片层之间保留了一定的间隙，分散性好。

(3) RDGO/AP 涂层表面存在平滑的褶皱、无漏洞，与 AP 涂层相比，RDGO/AP 涂层的疏水角 (98.00°) 提升了 3.99° ，疏水效果更好。与 AP 涂层相比，RDGO/AP 涂层的硬度 (4H)、附着力 (1 级) 各提升了两级。

(4) 与 AP 涂层相比，RDGO/AP 涂层的腐蚀电压提高了 0.479 V，腐蚀电流密度降低了 $1.172 \times 10^{-5} \text{ A/cm}^2$ ；经过质量分数 3.5% NaCl 溶液浸泡 14 d，涂层表面完好无损，其保护下的金属基体也未发生腐蚀，RDGO/AP 涂层对低碳钢表面具有较好的保护效果。

参考文献:

- [1] TIWA Y Y, DANIEL C, MICHAEL R. Corrosion-responsive self-healing coatings[J]. *Advanced Materials*, 2023, 35(47): 2370343.
- [2] LI R W (李任伟), HUANG F (黄飞). Resistance performance to sintering for $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ with nano CeO_2 [J]. *Journal of Northeast Electric Power University (东北电力大学学报)*, 2016, 36(6): 60-63.
- [3] ZHANG Y F (张翼飞), ZENG C (曾聪), PAN T L (潘天林), *et al.* Experimental study and finite element analysis of buckling restrained reinforcement of diagonal member for transmission tower[J]. *Journal of Northeast Electric Power University (东北电力大学学报)*, 2021, 41(1): 124-129.
- [4] ZENG X C (曾湘楚), ZHANG G H (张光华), ZHANG W B (张万斌), *et al.* Preparation and characterization of Schiff base modified Fe_3O_4 hybrid material[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2021, 38(7): 1486-1493.
- [5] WANG S, HU Z R, SHI J, *et al.* Green synthesis of graphene with the assistance of modified lignin and its application in anticorrosive waterborne epoxy coatings[J]. *Applied Surface Science*, 2019, 484: 759-770.
- [6] ZHANG L H, WANG S, WANG J Q, *et al.* Preparation of a fluorescent composite coating and its anticorrosive and indicative performance [J]. *Journal of the Chinese Chemical Society*, 2023, 175: 1-11.
- [7] ZHANG W Y (张万友), SUI X D (隋兴东). Analysis of Tianjin substation soil corrosion[J]. *Journal of Northeast Electric Power University (东北电力大学学报)*, 2019, 39(1): 56-61.
- [8] YU C C, WU Q, MA H L, *et al.* Study on corrosion resistance of magnesium phosphate cement-based coating modified by metakaolin [J]. *KSCE Journal of Civil Engineering*, 2023, 23: 623-636.
- [9] CHEN P, WANG G Y, LI J C, *et al.* Preparation of textured epoxy resin coatings for excellent hydrophobicity and corrosion resistance [J]. *Progress in Organic Coatings*, 2023, 175: 107312.
- [10] LIU Z, ZHANG B, YU H, *et al.* A smart anticorrosive epoxy coating based on graphene oxide/functional mesoporous silica nanoparticles for controlled release of corrosion inhibitors[J]. *Coatings*, 2022, 12(11): 17-49.
- [11] JLASSI K, RADWAN A B, SADASIVUNI K K, *et al.* Anti-corrosive and oil sensitive coatings based on epoxy/polyaniline/magnetite-clay composites through diazonium interfacial chemistry[J]. *Scientific RA Reports*, 2018, 8: 13369.
- [12] GUO L C, CHEN Z F, HAN H R, *et al.* Advances and outlook in modified graphene oxide (GO)/epoxy composites for mechanical applications[J]. *Applied Nanoscience*, 2023, 13: 3273-3287.
- [13] ZHU K (朱科), LI J Y (李菁熠), WANG Y Q (王永强), *et al.* Preparation and properties of GO-water based epoxy resin[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2023, 40(8): 1849-1856.
- [14] CHEN H Y (陈虹雨), YU Q Q (于倩倩), YANG J J (杨建军), *et al.* Preparation of amino-functionalized graphene oxide/sulfonated polyaniline and its application in waterborne epoxy anticorrosive coatings[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2022, 39(4): 837-843, 852.
- [15] POONEH H, MEHDI G, BAHRAM R, *et al.* Polyurethane coatings reinforced with 3-(triethoxysilyl)propyl isocyanate functionalized graphene oxide nanosheets: Mechanical and anti-corrosion properties [J]. *Progress in Organic Coatings*, 2019, 136: 105243.
- [16] SHU S S, WU L, LIU J M, *et al.* Synthesis and corrosion resistance of silane coupling agent modified graphene oxide/waterborne polyurethane[J]. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 2019, 631(2): 22-58.
- [17] WANG C (王超). Study on the protection mechanism of black land in Jilin Province[D]. Changchun: Jilin University (吉林大学), 2018.
- [18] HOU Y G, LV S H, LIU L P, *et al.* High-quality preparation of graphene oxide via the Hummers' method: Understanding the roles of the intercalator, oxidant, and graphite particle size[J]. *Ceram Int*, 2020, 46(2): 2392-2402.
- [19] 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.
- [20] ZHU Q S, LI E, LIU X H, *et al.* Epoxy coating with *in-situ* synthesis of polypyrrole functionalized graphene oxide for enhanced anticorrosive performance[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2020, 140: 105488.
- [21] XU W Z, WANG X L, WU X J, *et al.* Organic-inorganic dual modified graphene: Improving the dispersibility of graphene in epoxy resin and the fire safety of epoxy resin[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2019, 165: 80-91.
- [22] LI Y, TIAN H F, JING Z, *et al.* Fabrication and properties of rigid polyurethane nanocomposite foams with functional isocyanate modified graphene oxide[J]. *Polymer Composites*, 2020, 41(12): 5126-5134.
- [23] HU G J, XIAO Y X, YING J. Nano- SiO_2 and silane coupling agent co-decorated graphene oxides with enhanced anti-corrosion performance of epoxy composite coatings[J]. *International Journal of Molecular Sciences*, 2021, 22(20): 11087.
- [24] TIAN J, XU T, TAN Y F, *et al.* Effects of non-covalent functionalized graphene oxide with hyperbranched polyesters on mechanical properties and mechanism of epoxy composites[J]. *Materials*, 2019, 12(19): 3103.
- [25] YANG X F, ZHANG Y P, CHEN Z P, *et al.* Preparation of epoxypropyl functionalized graphene oxide and its anticorrosion properties complexed with epoxy resin[J]. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 2020, 37: 2340-2350.
- [26] VITTORIO S, GIUSAPPE C. Raman spectroscopy data related to the laser induced reduction of graphene oxide[J]. *Data in Brief*, 2021, 38: 107-306.
- [27] BARBARA P, LUKASZ B. Study on the thermal behavior of new blocked polyisocyanates for polyurethane powder coatings[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2016, 101: 240-244.
- [28] YANG H P, HU H L, NI Z H, *et al.* Comparison of surface-enhanced Raman scattering on graphene oxide, reduced graphene oxide and graphene surfaces[J]. *Carbon*, 2013, 62: 422-429.
- [29] YUAN R, JU P, WU Y, *et al.* Silane-grafted graphene oxide improves wear and corrosion resistance of polyimide matrix: Molecular dynamics simulation and experimental analysis[J]. *Journal of Materials Science*, 2019, 54(16): 11069-11083.
- [30] LIU Y X, CURIONI M, LIU Z. Correlation between electrochemical impedance measurements and corrosion rates of Mg-1Ca alloy in simulated body fluid[J]. *Electrochemical Acta*, 2018, 264: 101-108.
- [31] FANG R, LIU R J, XIE Z H, *et al.* Corrosion-resistant and superhydrophobic nickel phosphorus/nickel/PFDTMS triple-layer coating on magnesium alloy[J]. *Surface & Coatings Technology*, 2022, 432(25): 128054.
- [32] ZENG Q, KANG L, FAN J, *et al.* Durable superhydrophobic

silica/epoxy resin coating for the enhanced corrosion protection of steel substrates in high salt and H₂S environments[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2022, 654: 130-137.

[33] LIU X S (刘信胜), LIU W Q (刘伟区), SHI H Y (石红义), *et al.*

Synthesis and properties of silicone acrylate modified waterborne polyurethane[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2019, 36(6): 1241-1248.

[34] FRIEDRICH J, KUHN G, MIX R, *et al.* Polymer surface modification with monofunctional groups of variable types and densities[J]. *Journal of Adhesion Science and Technology*, 2003, 17(12): 1591-1617.

(上接第 1977 页)

[24] LUO J R (罗建蓉), WANG S Y (王诗雨), JIANG L Z (蒋丽珠), *et al.* Study on the extraction, separation, structural characterization and biological activities of polysaccharides from blaps rynchop[J]. *Chinese Modern Applied Pharmacy (中国现代应用药学)*, 2023, 40(8): 1057-1063.

[25] RHBT · NVERXIAT, ATRS · ABUDUWAILI, PHERD · MUTAILIFU, *et al.* Optimization of ultrasonic assisted extraction, characterization and biological activities of polysaccharides from *Orchis-chusua D. Don* (Salep)[J/OL]. *International Journal of Biological Macromolecules*. <https://doi.org/10.1016/j.tjbiomac.2019.08.112>.

[26] ZHANG Y F (张翼飞), LIU Z K (刘志凯), LIN Y S (林雨晟), *et al.* Monosaccharide composition, thermogravimetric and thermal gravimetric analysis of corlex periplocae polysaccharide[J]. *Science*

and Technology of Food Industry (食品工业科技), 2019, 40(6): 256-262.

[27] NISHIKAWA T, KUKIDOME D, SONODA K, *et al.* Impact of mitochondrial ROS production in the pathogenesis of insulin resistance[J]. *Diabetes Res Clin Pr*, 2007, 77(3): 161-164.

[28] JONAS J C, BENSELLAM M, DUPREZ J, *et al.* Glucose regulation of islet stress responses and beta-cell failure in type 2 diabetes[J]. *Diabetes Obesity and Metabolism*, 2009, 11(7): 65-81.

[29] HONG K X, PENG C L, JIA Y B, *et al.* Extraction, purification, structure, modification, and biological activity of traditional Chinese medicine polysaccharides: A review[J/OL]. *Frontiers in Nutrition*. <https://doi.org/10.3389/fnut.2022.1005181>.

[30] MITRA A, DEWANJEE D, DEY B, *et al.* Mechanistic studies of lifestyle interventions in type 2 diabetes[J]. *World Journal of Diabetes*, 2020, 3(12): 201-207.

(上接第 2044 页)

[13] HUANG R (黄睿), LI X Q (李小全), BIAN F P (卞福萍), *et al.* Preparation and properties of functionalized nanocellulose composite PLA/PBAT films[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2023, 40(6): 1253-1263.

[14] MA S Q, WEBSTER D C. Degradable thermosets based on labile bonds or linkages: A review[J]. *Progress in Polymer Science*, 2018, 76: 65-110.

[15] ZHOU X (周曦), ZHANG Z M (张志敏), WANG R N (王若男), *et al.* Preparation and properties of bio-based degradable fluorescent polyesters[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2020, 37(1): 20-25.

[16] LIU T Y (刘天祚), LIANG B (梁兵), LONG J P (龙佳朋). Synthesis and application of a biodegradable PBAT composite compatibilizer[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2022, 39(3): 598-603, 632.

[17] HUANG D (黄朵), WANG J Y (王金玉), ZHENG C C (郑存川). Degradation regulation and kinetics of polylactic acid temporary steering agent[J]. *Applied Chemical Industry (应用化工)*, 2022, 51(11): 3240-3244, 3250.

[18] LI M J (李美娟). Study on the preparation and properties of environmentally friendly polymers based on polylactic acid[D]. Nanjing: Southeast University (东南大学), 2021.

[19] MA C (马超), MA L R (马兰荣), WEI L (魏辽), *et al.* A review of modification processing and water-soluble degradation ability of polyglycolic acid material[J]. *China Plastics (中国塑料)*, 2022, 36(9): 74-84.

[20] CHANG L F (常玲菲). Research on the degradation mechanism of biodegradable materials in different environments[D]. Zhenjiang: Jiangsu University of Science and Technology (江苏科技大学), 2021.

[21] GAO A H (高阿红), CHENG B (成博), LIU F (刘峰), *et al.* Degradation of polylactic acid based on the atomic force microscope[J].

Packaging Engineering (包装工程), 2021, 42(7): 69-75.

[22] CELIKKOL O, SAHIN E, YILDIZ N, *et al.* The effect of acetylation on the hydrolytic degradation of PLA/clay nanocomposites[J]. *Journal of Polymers and the Environment*, 2018, 26(10): 4131-4140.

[23] REN Y N, HU J, YANG M R, *et al.* Biodegradation behavior of poly(lactic acid) (PLA), poly(butylene adipate-co-terephthalate) (PBAT), and their blends under digested sludge conditions[J]. *Journal of Polymers and the Environment*, 2019, 27(12): 2784-2792.

[24] CHEN S L, ZHANG X, HE M Y, *et al.* Degradation of PGA, prepared by reactive extrusion polymerization, in water, humid, and dry air, and in a vacuum[J]. *Journal of Materials Research*, 2020, 35(14): 1846-1856.

[25] XIE L K, HUANG J C, XU H G, *et al.* Effect of large sized reed fillers on properties and degradability of PBAT composites[J]. *Polymer Composites*, 2023, 44(3): 1752-1761.

[26] ROSLI N A, KARAMANLIOGLU M, KARGARZADEH H, *et al.* Comprehensive exploration of natural degradation of poly(lactic acid) blends in various degradation media: A review[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2021, 187: 732-741.

[27] LIMA E M B, OLIVEIRA R N, MIDDEA A, *et al.* Degradation of PLA biocomposites containing mango seed and organo montmorillonite minerals[J]. *Journal of Natural Fibers*, 2022, 19(5): 1783-1791.

[28] HEDITHONG R, KITTIKORN T, DAMSONGSEE P, *et al.* Investigation of physico-chemical degradation through weathering acceleration of HEMP/PLA biocomposite: Thermal analysis[J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2023, 148(6): 2429-2442.

[29] MIAO Y S, CUI H S, DONG Z M, *et al.* Structural evolution of polyglycolide and poly(glycolide-co-lactide) fibers during *in vitro* degradation with different heat-setting temperatures[J]. *ACS Omega*, 2021, 6(43): 29254-29266.

(上接第 2062 页)

[42] ZHU X Z (朱秀忠), FAN X D (范晓东), ZHANG W B (张万斌), *et al.* Reviews of cationic ring-opening polymerization via activated monomer mechanism for oxygen-containing heterocyclic monomers[J]. *Chinese Polymer Bulletin (高分子通报)*, 2014(1): 7-13.

[43] YE L (叶霖), GAO P (高鹏), ZHANG X W (张晓雯), *et al.* Cationic ring-opening polymerization of substituted oxetane monomers[J].

Journal of Functional Polymers (高分子功能学报), 2005, 18(4): 651-659.

[44] PENCZEK S, CYPRYK M, DUDA A, *et al.* Living ring-opening polymerizations of heterocyclic monomers[J]. *Progress in Polymer Science*, 2007, 32(2): 247-282.

[45] YUE T (岳婷). Synthesis of double end-functionalized liquid polybutadiene rubber and research of UV curing[D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology (北京化工大学), 2015.