

Doi:10.20062/j.cnki.CN 37-1453/N.2024.04.011

植酸改性水性环氧乳液的制备及其应用研究

高学珍,李柱,卫琳,刘畅,马喜秋,刘军深

(鲁东大学 化学与材料科学学院,山东 烟台 264039)

摘要:以环氧树脂 E20、聚乙二醇二缩水甘油醚和聚醚胺为原料制备了水性环氧树脂乳化剂,进一步添加植酸,并通过相反转法获得了均匀分散的水性环氧乳液。通过耐盐水腐蚀试验、交流阻抗能谱和极化曲线考察了植酸添加量对乳液性能的影响,筛选性能最优的乳液。基于水性环氧乳液制备水性环氧涂料,并涂覆于测试钢板上获得清漆和灰漆涂层。对涂层进行铅笔硬度、附着力、耐盐水和电化学测试,结果表明:植酸添加量为 1.0 g 时制备的乳液性能最优,涂层具有优异的防腐蚀性;清漆涂层的铅笔硬度为 HB,附着力为 0 级,耐盐水时间达 480 h;灰漆铅笔硬度为 H,附着力为 0 级,耐盐水时间高于 720 h。

关键词:水性环氧树脂;植酸;防腐蚀性

中图分类号:TQ630.7 **文献标志码:**A **文章编号:**1673-8020(2024)04-0378-07

金属材料的腐蚀是世界各国面临的一个重大问题,在各个领域因金属腐蚀出现经济损失且造成人员伤亡的事情时有发生^[1]。因此,金属材料的防腐蚀一直备受人们关注。常见的防腐蚀方法主要包括添加腐蚀抑制剂、阴极保护技术和涂层保护法等^[2-4],其中涂层保护法因其防腐性能优异且操作方便被广泛应用于各种环境中^[5]。防腐涂料的主体物质为树脂,其性能直接决定了涂料的综合性能。用于防腐涂料的树脂种类繁多,其中环氧树脂因其具有良好的附着力和耐化学性等优势而被广泛应用于防腐领域^[6]。传统的溶剂型环氧涂料会排放大量的挥发性有机化合物(volatile organic compounds, VOC),对环境和人类健康造成危害。而水性防腐涂料作为环保型涂料之一,以水为分散介质,涂料中含有少量或基本不含 VOC^[7]。近年来,随着对涂料中 VOC 排放量的限制要求越来越高,水性涂料逐渐顺应了防腐涂料的发展趋势^[8],传统的溶剂型涂料逐渐被环保型水性涂料所取代。

目前,水性环氧涂料的制备方法主要包括机械法、相反转法和化学改性法^[9-10]。其中,相反转法是在外加水性环氧乳化剂的作用下,通过高速剪切力的作用将溶液由油包水型转变为水包油

型^[11]。与机械法和化学改性法相比,相反转法得到的水性环氧乳液既具有粒径小和粒径分散度窄的优势,又能够较大程度地保留树脂聚合物链中的环氧基团,对环氧树脂的本身性质影响较小。因此,相反转法被广泛用于制备水性环氧乳液。但与传统的涂料相比,水性环氧乳液耐水性及长效防腐寿命方面仍存在差距,这限制了它的实际应用^[12-13],如何进一步有效地提高水性防腐涂料的性能成为了亟待解决的问题。因此,开发高性能水性环氧树脂具有重要意义。

植酸(phytic acid, PA)是一种可以从植物的种子、根和茎中提取的有机磷类化合物,其分子中含有 6 个磷酸基团,具有优异的水溶性和较强的螯合能力^[14]。植酸涂覆于金属表面后可以通过螯合作用产生一道紧密的金属保护层,有效地增强了金属表面的防腐蚀能力^[15-17]。因此,植酸在水性防腐涂料领域具有较大的应用潜力。目前已有相关研究报道植酸用于水性环氧涂料,能够有效改善涂料的阻隔和防腐性能。研究多以植酸对石墨烯^[15,18]、 α -磷酸钙^[14]和凹凸棒^[19]等添加剂进行改性后应用到水性环氧体系。本文利用植酸可在金属表面产生一道紧密的金属保护层的作用以及优异的水溶性的特点,将其直接用于水性环

收稿日期:2024-06-25;修回日期:2024-08-23

基金项目:山东省自然科学基金(ZR2018PB013);山东省科技型中小企业创新能力提升工程项目(2022TSGC2497)

通信作者简介:高学珍(1987—),女,讲师,博士,研究方向为功能高分子材料。E-mail:gaoxuez@163.com

氧乳液的制备过程,获得植酸改性水性环氧乳液,进一步制得水性环氧涂料;系统考察植酸添加量对涂料的防腐蚀性能的影响,筛选最优配比,并详细探讨制备的涂料性能,实现涂料产品在防腐性能上的提升,为水性工业防腐涂料的发展提供一定的性能优化理论基础。

1 实验部分

1.1 实验仪器及试剂

DF-101S 集热式恒温加热磁力搅拌器(上海豫康科教仪器设备有限公司);LE204E/02 电子天平(梅特勒-托利多仪器(上海)有限公司);BGD542/2 涂层测厚仪(标格达精密仪器有限公司);QFH 附着力测试仪(台州市艾测仪器有限公司);SFO.4 磨砂、分散、搅拌多用机(天津市精科联材料试验机有限公司);DHG-9123A 鼓风干燥箱(上海一恒科学仪器有限公司)。

双酚 A 型环氧树脂 E20(南亚电子材料(昆山)有限公司);聚乙二醇二缩水甘油醚(佛山宏硕化工有限公司);乙二醇丙醚(天津中和盛泰化工有限公司);固化剂,活泼氢当量 $210 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ (瀚岱化学有限公司);715 分散剂、902W 脱泡剂及 270 基材润湿剂(赢创特种化学有限公司);炭黑、钛白、硫酸锌和磷酸钡(济南万得丰环保科技有限公司);氯化钠(天津鼎盛鑫化工有限公司);其他试剂均为分析纯。

1.2 实验方法

1.2.1 水性环氧乳化剂的制备

称取 10 g 环氧树脂 E20 和 27 mL 乙二醇丙醚放入 250 mL 三口烧瓶中,机械搅拌条件下,80 °C 熔融完全;冷却至室温,加入 4 g 聚醚胺 PMA(M_w 为 400),升温至 50 °C,搅拌条件下反应 2 h;称取 26.7 g 聚乙二醇二缩水甘油醚于 100 mL 恒压滴液漏斗,搅拌条件下逐滴滴加到三口烧瓶中,70 °C 反应 2 h,得到水性环氧树脂乳化剂。

1.2.2 水性环氧乳液的制备

称取 5.9 g 自制乳化剂和一定量的植酸于 250 mL 三口烧瓶中,机械搅拌 30 min;向烧瓶中分别加入 21 和 2.4 g 的环氧树脂 E20 和乙二醇丙醚,80 °C 熔融并搅拌至均匀;降温至 40 °C,边

搅拌边逐滴滴加 19 g 去离子水,得到白色水性环氧乳液。调整植酸的添加量分别为 2.0、1.4、1.0 和 0.5 g,制备一系列水性环氧乳液。

1.2.3 水性环氧涂料的制备

称取 50 g 去离子水、1 g 902W 脱泡剂和 10 g 715W 分散剂于配料桶中,搅拌条件下依次加入 1 g 炭黑、30 g 钛白粉、30 g 硫酸锌和 80 g 硫酸钡,用分散机搅拌分散至均匀。然后,加入适量的铅珠,用分散盘研磨分散至细度为 50 μm 以下,过滤得到水性颜填料浆。

取 5 g 乳液和 2.7 g 水性颜填料浆于小烧杯中,玻璃棒搅拌均匀,加入 0.88 g 固化剂和 0.009 g 270 基材润湿剂,搅拌均匀获得水性环氧涂料(灰漆),备用。同样条件下制备的无水性颜填料浆的涂料为清漆。

1.2.4 涂层的制备

首先对测试钢板表面进行预处理,用砂纸对钢板进行打磨,后将表面清洗干净,并擦拭掉表面的水,再用 200 μm 线棒将水性涂料涂在钢板上。室温放置 30 min,鼓风干燥箱 60 °C 干燥 40 min,室温晾晒 7 d,进行性能评价。

1.2.5 涂层的测试方法

依据国标 GB/T 6739—2006 对涂层进行铅笔硬度测试;依据国标 GB/T 9286—1998 对涂层附着力进行测试,测试等级包括 0、1、2、3、4 和 5 级,其中 0 级附着力性能最优;依据国标 GB 1763—79(89)对涂层耐中性盐水(5%氯化钠溶液)性能进行测试。通过电化学工作站(上海辰华 CHI660E)对涂层在 0.01~100 000 Hz 的交流阻抗能谱和塔菲尔极化曲线进行了测试,测试过程采用三电极法,其中涂层为工作电极,铂电极为辅助电极,Ag/AgCl(KCl)为参比电极,电解液为 3.5%的氯化钠溶液。

2 结果与讨论

2.1 植酸用量对乳液性能的影响

采用自制水性环氧乳化剂,并调整植酸的添加量(2.0、1.4、1.0 和 0.5 g),通过相反转法成功获得一系列均匀的白色乳液。其中,植酸添加量为 1.0 g 时制备的乳液如图 1 所示。

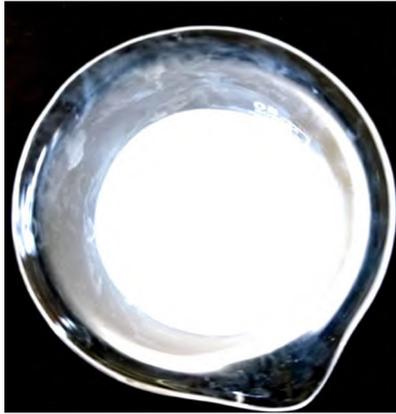


图 1 植酸添加量为 1.0 g 制备的水性环氧乳液
Fig.1 Waterborne epoxy emulsion prepared by adding 1.0 g of phytic acid

2.1.1 乳液的机械稳定性能

取 5 mL 制备的乳液于离心管中,通过离心实验测试乳液的机械稳定性能。在 $3000 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 条件下旋转 30 min 后,4 种乳液均无破乳和底部沉积现象,仅有轻微分层现象,结果如表 1 所示。由表 1 可知,随着植酸添加量的减少,乳液的稳定性有所降低,分层高度逐渐增大。由此可见,植酸的添加有利于提高乳液的机械稳定性。

表 1 植酸用量对乳液稳定性的影响

Tab.1 Effects of phytic acid dosage on emulsion stability

样品	植酸投料量/g	分层高度/mm
EP/PA-1	2.0	0.5
EP/PA-2	1.4	1.0
EP/PA-3	1.0	1.0
EP/PA-4	0.5	2.0

2.1.2 耐中性盐水性能

为进一步评价植酸含量对涂层防腐性能的影响,将制备的 4 种乳液与一定量的固化剂混合获得水性环氧涂料,涂覆于测试钢板上获得清漆涂层。通过耐中性盐水试验对清漆涂层的防腐性能进行测试,浸泡 480 h 后涂层的腐蚀情况见图 2。由图 2 可知,EP/PA-1 出现鼓泡且底部锈蚀明显,EP/PA-2 和 EP/PA-4 也出现了密集的鼓泡,而 EP/PA-3 未出现明显的变化,仅有轻微的锈蚀,说明植酸投料量为 1.0 g 时制备的乳液 EP/PA-3 的涂层性能较优异。推测原因是:植酸含量过高,涂层的亲水性高,导致涂层耐水差,从而易被腐蚀;植酸含量过低,与底材不能有效地作用,易被腐蚀。因此,适量植酸的使用可有效提高涂层的防腐性能。

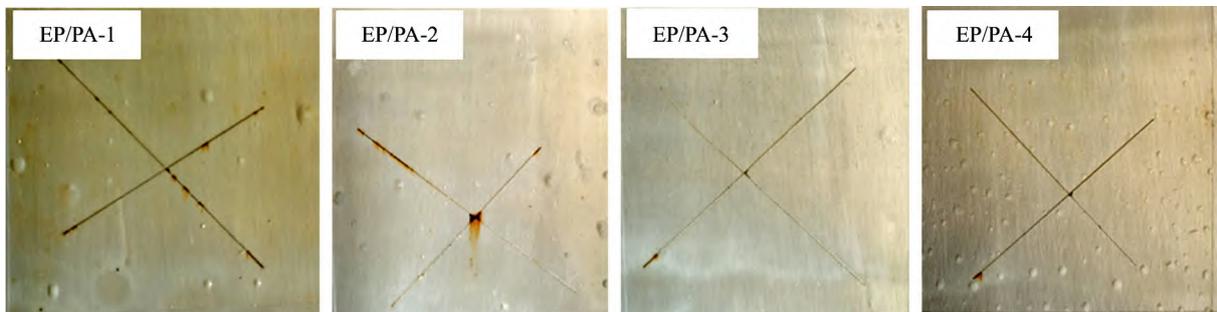


图 2 不同植酸添加量的水性环氧涂层耐盐水 480 h 照片

Fig.2 Photographs of waterborne epoxy coatings with different phytic acid dosage after 480 h of salted water resistance

2.1.3 交流阻抗能谱

为了进一步探讨水性环氧乳液的防腐性能,对涂层进行电化学交流阻抗测试,结果如图 3 所示。由图 3 可以看到,随着测试频率(F)的降低,所有涂层的阻抗($|Z|$)均逐渐增大。其中,EP/PA-3 曲线的阻抗值最大,低频时达 $1.76 \times 10^7 \text{ ohm}$,说明 EP/PA-3 制备的涂层防腐性能最优,这与耐盐水试验的结果一致。

2.1.4 极化曲线

通过考察不同植酸添加量涂层的塔菲尔极化曲

线,进一步评价了涂层的性能,结果见图 4 和表 2。通常情况下,涂层的腐蚀电位(E_{corr})越高,腐蚀电流密度(I_{corr})越低,说明涂层的防腐性能越好^[20-21]。对比表 2 中的极化曲线参数可知,EP/PA-3 制备的涂层的腐蚀电位最高,为 -0.562 V ;腐蚀电流密度最小,为 $4.49 \times 10^{-10} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。这说明 EP/PA-3 涂层具有较优异的防腐性能,因此后续试验均选用 EP/PA-3 乳液进行。

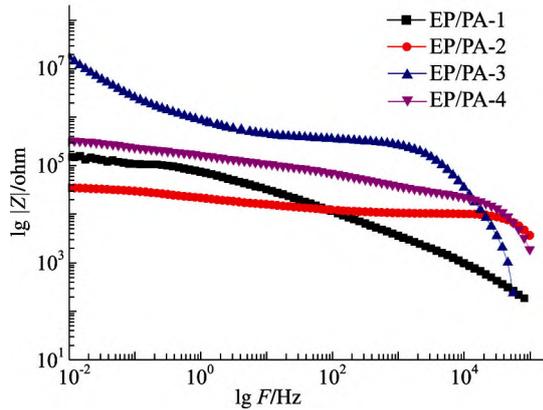


图3 涂层的交流阻抗能谱

Fig.3 Electrochemical impedance spectrum of coatings

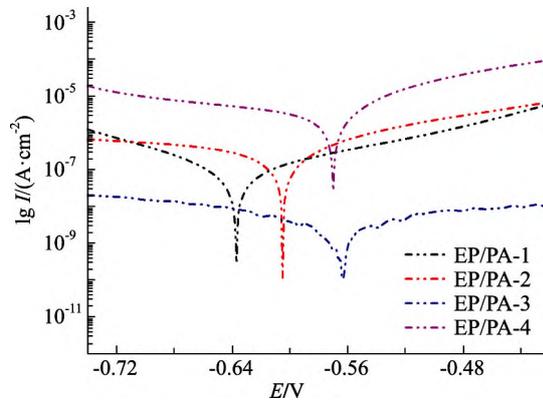


图4 涂层的极化曲线

Fig.4 Polarization curves of coatings

表2 涂层的电位动态极化参数值

Tab.2 Potentiodynamic polarization parameters of coatings

样品	E_{corr}/V	$I_{corr}/(A \cdot cm^{-2})$	$ Z /ohm$
EP/PA-1	-0.637	8.02×10^{-9}	1.54×10^5
EP/PA-2	-0.605	2.32×10^{-8}	3.53×10^4
EP/PA-3	-0.562	4.49×10^{-10}	1.76×10^7
EP/PA-4	-0.569	4.54×10^{-7}	3.31×10^5

2.2 水性环氧涂层的性能评价

2.2.1 固化剂比例对涂层性能的影响

涂层交联密度直接影响涂层的防腐性能,因此采用耐中性盐水试验探讨了水性环氧乳液和固化剂配比对涂层性能的影响。表3为涂层的基本性能,图5为不同配比下涂层耐盐水170 h后的情况。由图5可见:1号和3号涂层都出现了鼓泡现象,并且1号涂层还出现严重的锈蚀;而2号涂层未出现鼓泡和锈蚀的现象,耐盐水性性能优异。结合表3推测原因:1号涂层固化剂含量较低,交联密度不够,阻隔性能差;3号涂层固化剂含量高,环氧基团虽然能够充分地交联,但固化剂具有一定的亲水性,降低了涂层的耐水性,进而影响其耐腐蚀性能。因此,当水性环氧乳液的环氧基团和固化剂活泼氢的物质的量比为1.0:1.0时,制备的涂层防腐性能最优,后续实验均使用此配比。

表3 水性环氧树脂和固化剂不同配比时涂层的基本性能

Tab.3 Basic properties of coatings with different ratios of waterborne epoxy resin and curing agent

涂层序号	乳液环氧基团与固化剂活泼氢的物质的量比	厚度/ μm	铅笔硬度	附着力
1	0.9 : 1.0	50.0	HB	0
2	1.0 : 1.0	51.9	HB	0
3	1.0 : 1.1	48.9	H	0

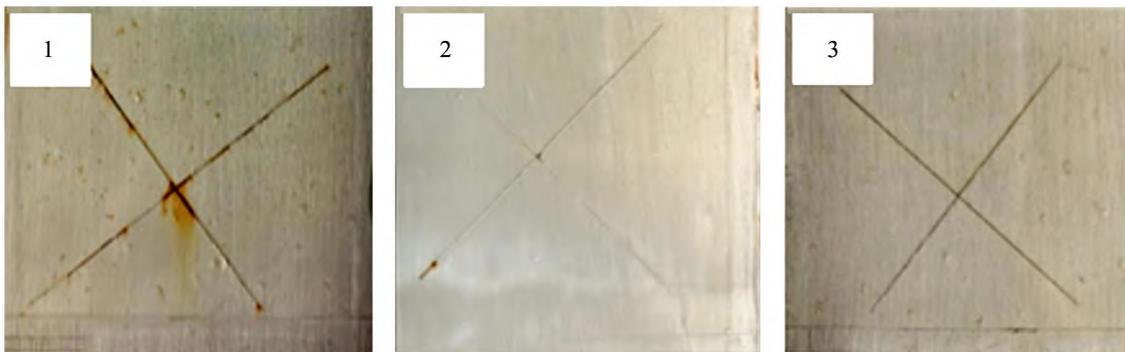


图5 涂层耐盐水170 h后的照片

Fig.5 Photographs of coatings after 170 h of salted water resistance

对性能相对较优的2号涂层的耐盐水性进行了长时间的测试,测试过程中涂层的变化情况见图6。由图6可知:测试时间为360 h时,涂层依然没有明显

的变化,加速线附近未出现锈蚀、鼓泡或脱落的现象;480 h时涂层开始出现轻微的锈蚀。由此可见,该涂层具有较好的耐腐蚀性能,耐盐水时间可达480 h。

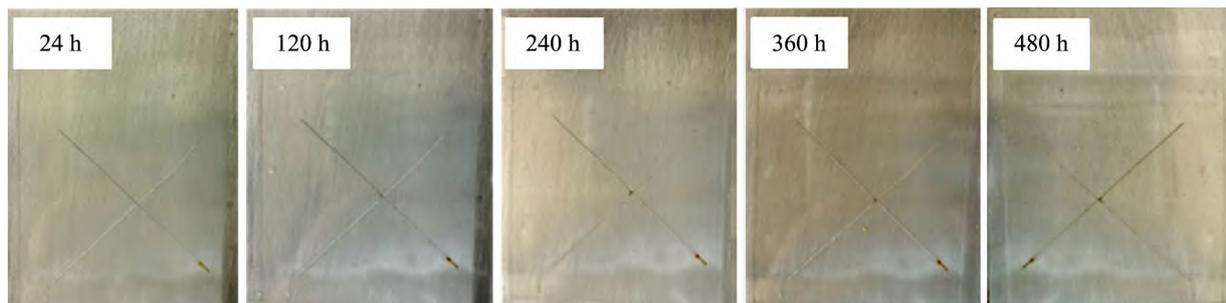


图 6 2号涂层耐盐水变化照片

Fig.6 Photographs of changes in salted water resistance of No.2 coating

2.2.2 灰漆涂层的耐盐水性能

基于最佳配比下水性环氧涂料呈现出的优异性能,进一步制备了具有灰色颜填料的灰漆涂层。通过铅笔硬度、划格法以及耐盐水试验对涂层的性能进行了初步的评价,获得的灰漆涂层厚度为 $44.9 \mu\text{m}$,铅笔硬度为 H,附着力为 0 级。耐盐水性

性能如图 7 所示。由图 7 可知,与清漆涂层相比,灰漆涂层耐盐水腐蚀性能更加优异,耐盐水 720 h 后涂层依然保持完整,未见鼓泡和锈蚀的现象。这说明以 EP/PA-3 乳液为基料,乳液环氧基团和固化剂活泼氢的物质的量比为 1.0 : 1.0 时,制备的灰漆涂层具有优良的防腐蚀性能。

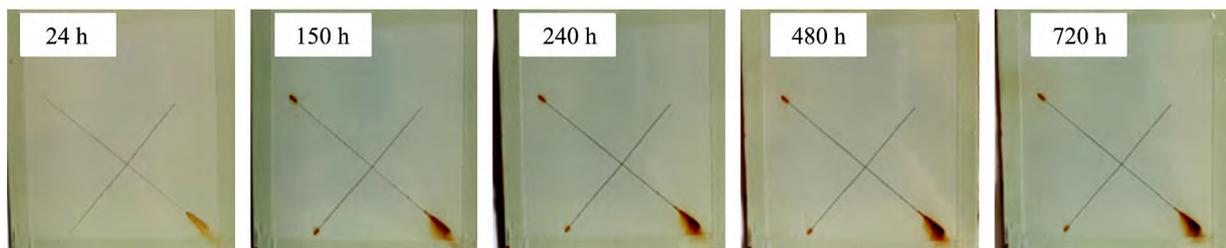


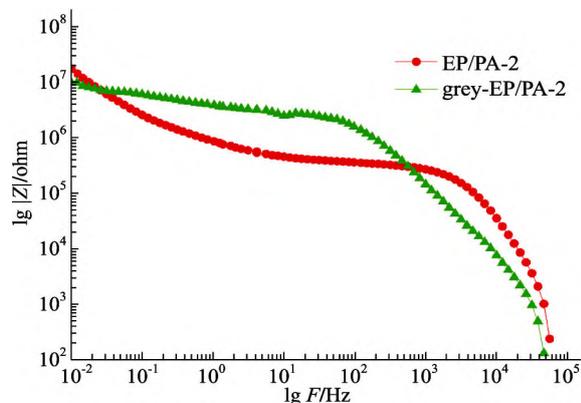
图 7 灰漆涂层耐盐水变化照片

Fig.7 Photographs of changes in salted water resistance of gray coating

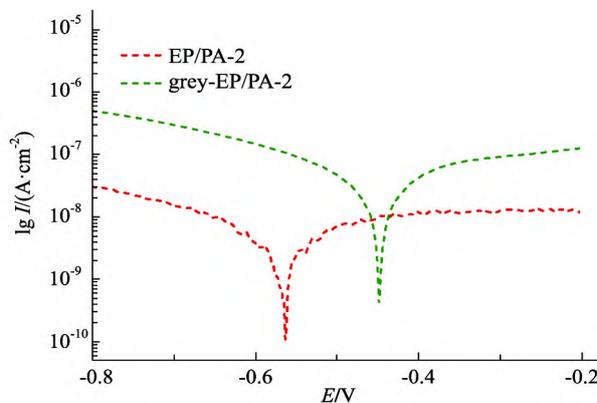
2.2.3 涂层的交流阻抗测试

为了进一步探讨制备的灰色水性环氧涂层的防腐蚀性能,对涂层进行电化学交流阻抗和塔菲尔极化曲线测试,结果如图 8 所示。由图 8(a) 可以看到,随着测试频率的降低,所有涂层的阻抗均逐渐增大,在 $0.02 \sim 550 \text{ Hz}$,灰色涂层的阻抗值明

显高于清漆涂层。由图 8(b) 可知,添加颜填料后涂层的腐蚀电位由 -0.562 V 移到了 -0.448 V ,这也说明灰漆具有较优异的防腐蚀性能,与耐盐水试验结果一致。因此,适量的颜填料、固化剂与制备的水性环氧乳液搭配可获得性能优异的水性环氧涂料。



(a) 交流阻抗能谱



(b) 极化曲线

图 8 电化学测试曲线

Fig.8 Electrochemical testing curves

3 结论

以环氧树脂 E20、聚乙二醇二缩水甘油醚和聚醚胺制备了环氧树脂乳化剂,在添加水溶性较好的植酸条件下,通过相反转法乳化环氧树脂 E20 获得了稳定性较好的水性环氧乳液。植酸的添加量对乳液性能具有较大的影响,适量植酸的使用可获得防腐性能优异的水性环氧乳液。此外,在最优配比下获得了水性环氧涂料,清漆涂层耐盐水可达 480 h,灰漆涂层耐盐水时间高于 720 h。

参考文献:

- [1] XU Y J, WANG S, LIU Z, et al. Fabrication of organic/inorganic hybrid waterborne polyurethane coating based on CeNPs@mTi₃C₂T_x composites for anti-corrosion applications [J]. *Progress in Organic Coatings*, 2023, 182:107668.
- [2] LOW E J, YUSOFF H M, BATAR N, et al. The use of food additives as green and environmental-friendly anti-corrosion inhibitors for protection of metals and alloys: a review [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2023, 30:76297-76307.
- [3] CAO J H, WU Y J, FU Y H, et al. Study on the photo-generated cathodic protection of Ti-P-V-O coating photoelectrode prepared by microarc oxidation method for 304 stainless steel [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2024, 983:173702.
- [4] ZHANG M, LI C, WANG X, et al. Ultrahigh anti-corrosion performance of polymer-based coating filled with a novel micro network nanofiller [J]. *Corrosion Science*, 2021, 190:109685.
- [5] LI Y F, NAN F. Achieving long term anti-corrosion waterborne epoxy coating by attapulgite loaded octadecylamine/graphene nanocomposite [J]. *Polymer Testing*, 2023, 129:108290.
- [6] LU Z H, PAN C C, HOU Y, et al. Synthesis of a waterborne epoxy curing agent based on polyether triols and its application in 2K waterborne epoxy coatings [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2024, 141(23):e55477.
- [7] AI D, MO R B, WANG H H, et al. Preparation of waterborne epoxy dispersion and its application in 2K waterborne epoxy coatings [J]. *Progress in Organic Coatings*, 2019, 136:105258.
- [8] GUO L Y, WANG W M, YANG X L, et al. Comparative study on anti-corrosion behavior of granular polypyrrole and polypyrrole nanotube in waterborne epoxy coatings [J]. *Surface and Coatings Technology*, 2024, 478:130495.
- [9] 李保君, 李文彦, 吴刚. 水性环氧乳化剂的制备及其乳液和涂料性能研究 [J]. *高分子通报*, 2024, 37(5):675-684.
- [10] 张广鑫, 王文博, 李胜. 水性环氧树脂的制备与应用研究进展 [J]. *中国胶粘剂*, 2020, 29(8):58-62.
- [11] SHI H Y, HE S, LIU W Q, et al. Waterborne epoxy resins modified by reactive polyacrylate modifier with fluorinated side chains [J]. *Journal of Coatings Technology and Research*, 2020, 17:427-437.
- [12] DING J H, ZHAO H R, GU L, et al. A novel waterborne epoxy coating with anticorrosion properties on rusty steel [J]. *International Journal of Electrochemical Science*, 2016, 11(8):7066-7075.
- [13] CAI H, LI X T, ZHANG Y L, et al. A high corrosion-resistant waterborne epoxy resin coating improved by addition of multi-interface structured zinc phosphate particles [J]. *Journal of Materials Research and Technology*, 2023, 26:7829-7844.
- [14] ZHAO Y, HE Y, YAN S M, et al. Eco-friendly design of α -zirconium phosphate modified by phytic acid for reinforcing the corrosion resistance of waterborne epoxy coating [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2023, 656:130472.
- [15] WANG L Y, CHEN Y X, LUO J, et al. Synthesis of graphene oxide functionalized by phytic acid for anticorrosive reinforcement of waterborne epoxy coating [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2022, 139(14):e51910.
- [16] BI J Y, LI J S, WANG H J, et al. Corrosion protection of Q235 steel using epoxy coatings based on polyaniline loaded with benzotriazole [J]. *Coatings*, 2024, 14(4):456.
- [17] XU H, LU G M, LIU S, et al. Anticorrosive properties and rust conversion mechanism of phytic acid-based surface tolerant coating [J]. *Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering*, 2021, 16:e2584.
- [18] ZHOU X N, HUANG H W, ZHU R, et al. Green modification of graphene oxide with phytic acid and its application in anticorrosive waterborne epoxy coatings [J]. *Progress in Organic Coatings*, 2020, 143:105601.
- [19] ZHAO Y J, ZHAO S Y, GUO H C, et al. Facile synthesis of phytic acid@attapulgite nanospheres for enhanced anti-corrosion performances of coatings [J]. *Progress in Organic Coatings*, 2018, 117:47-55.
- [20] ZHANG J, ZHANG X D, LIU Z Y, et al. Study on prep-

aration and anticorrosive performance of a new high hydrophobic anticorrosive coating[J].Journal of Applied Polymer Science,2023,140:e53459.

[21] JIANG B L, WU M J, WU S S, et al. Study on anticorro-

sion of Q235 building steel using Iranian rock-graphene nanocomposite coating[J].Alexandria Engineering Journal,2023,71:73-77.

Preparation and Application of Phytic Acid Modified Waterborne Epoxy Emulsion

GAO Xuezheng, LI Zhu, WEI Lin, LIU Chang, MA Xiqiu, LIU Junshen

(School of Chemistry and Materials Science, Ludong University, Yantai 264039, China)

Abstract: A waterborne epoxy resin emulsifier is prepared from epoxy resin E20, poly(ethylene glycol) diglycidyl ether and poly(ether amine). Phytic acid was further added and a homogeneously dispersed waterborne epoxy emulsion was obtained by the phase inversion method. The effects of phytic acid dosage on the performance of the emulsions were investigated by salted water resistance test, electrochemical impedance spectrum and polarization curves to screen the emulsions with optimal performance. Waterborne epoxy coatings were prepared based on the waterborne epoxy emulsions and coated on the test steel plates to obtain varnish and gray paint coatings. The coatings were tested for pencil hardness, adhesion, salted water resistance and electrochemistry. The results show that the emulsion prepared with 1.0 g of phytic acid has the best performance and the coatings have excellent corrosion resistance. The varnish coating has a pencil hardness of HB, an adhesion of 0, and a salted water resistance of 480 h. The gray coating has a pencil hardness of H, an adhesion of 0, and a salted water resistance of more than 720 h.

Keywords: waterborne epoxy resin; phytic acid; corrosion resistant performance

(责任编辑 顾建忠)

版权声明

根据《中华人民共和国著作权法》《信息网络传播权保护条例》等法律法规的规定,本刊作如下声明。

1. 作者向本刊投稿,即表明同意将作品的发表权、删改权、信息网络传播权、数字化汇编权、数字化复制权、数字化制品形式(包括光盘、互联网出版物)出版发行权等权利授予本刊,并视同许可本刊官方新媒体免费转载以及与有关数据库的合作(本刊不再另行支付费用)。如不同意以上授权,请在投稿时说明。

2. 本刊刊载的全部编辑内容归《鲁东大学学报(自然科学版)》编辑部所有,非经书面同意,任何单位和个人不得转载、摘编、刊印或以其他方式使用。如有违反,本刊保留一切法律追究的权利。

3. 本刊版面、栏目等受著作权保护,对复制、仿制、假冒者将追究法律责任。

4. 已在本刊发表的论文,本刊具有无偿结集出版精华本、合订本以及相关电子产品的权利,有特别声明者除外。

《鲁东大学学报(自然科学版)》编辑部