

doi: 10.3969/j.issn.1001-3849.2022.09.006

## 梭镖状钴 MOFs 掺杂的松香基醇酸树脂清漆的制备

文新萍<sup>1</sup>, 刘苏妮<sup>1</sup>, 石展望<sup>1</sup>, 余会成<sup>1,2\*</sup>, 雷福厚<sup>1</sup>, 苏东荣<sup>3</sup>

(1. 广西民族大学化学 化工学院 广西林产化学与工程重点实验室, 广西 南宁 530006; 2. 广西民族大学化学 化工学院 广西高校食品安全与药物分析化学重点实验室, 广西 南宁 530006; 3. 广西梧州龙鱼漆业有限公司, 广西 梧州 543001)

**摘要:** 以钴(Co)作为金属源, 均苯三甲酸(H<sub>3</sub>BTC)作为有机配体, 采用水热法将两者配位, 制备得到钴基金属有机框架化合物(Co-MOFs)。利用扫描电子显微镜(SEM)及X射线粉末衍射(XRD)对Co-MOFs的形貌及结构进行研究, 证实其被成功制备。将Co-MOFs作为功能填料掺杂于松香基醇酸树脂中, 均匀涂覆于Q235低碳钢电极及马口铁片上。采用极化曲线、交流阻抗技术、盐雾腐蚀试验等研究了Co-MOFs的添加量对漆膜性能的影响。结果表明: 当Co-MOFs在松香基醇酸树脂清漆中的质量分数为0.10%时, 复合涂层的腐蚀电流密度为2.27  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ , 防腐效率达98.9%, 硬度达到5 H, 盐雾试验测试结果与电化学测试一致, 说明Co-MOFs的添加可以显著地提高涂层的防腐性能, 且添加的最佳质量分数为0.10%。

**关键词:** 金属有机框架材料; 梭镖状钴; 醇酸树脂清漆; 防腐; 涂料

中图分类号: TQ633

文献标识码: A

## Preparation of Shuttle-Like Cobalt MOFs Doped Rosin-Based Alkyd Resin Varnish

WEN Xinping<sup>1</sup>, LIU Suni<sup>1</sup>, SHI Zhanwang<sup>1</sup>, YU Huicheng<sup>1,2,\*</sup>, LEI Fuhou<sup>1</sup>, SU Dongrong<sup>3</sup>

(1. Guangxi Key Laboratory of Chemistry and Engineering of Forest Products, School of Chemistry and Chemical Engineering, Guangxi University for Nationalities, Nanning 530006, China; 2. Key Laboratory of Guangxi Colleges and Universities for Food Safety and Pharmaceutical Analytical Chemistry, School of Chemistry and Chemical Engineering, Guangxi University for Nationalities, Nanning 530006, China; 3. Guangxi Wuzhou Dragon-Fish Paint Industry Co., Ltd., Wuzhou 543001, China)

**Abstract:** Shuttle-like cobalt based organic framework materials (Co-MOFs) were prepared by hydrothermal coordination of cobalt (Co) as metal source and H<sub>3</sub>BTC as organic ligand. The morphology and structure of Co-MOFs were studied by scanning electron microscope (SEM) and X-ray powder diffraction (XRD) and it was confirmed that they were successfully prepared. Co-MOFs were doped to rosin-based alkyd resin varnish as functional fillers, and coated evenly onto the carbon steel electrode and tinplate. The effect of Co-MOFs amount on the film properties was studied by polarization curve, AC impedance technology and salt spray corrosion test. The results show that the corrosion current of the composite coating is 2.27  $\mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$ , the anticorrosion efficiency is 98.9%, and the hardness is 5 H when the

收稿日期: 2022-01-20

修回日期: 2022-02-25

作者简介: 文新萍(1998—), 女, 硕士研究生, email: 1501576644@qq.com

\*通信作者: 余会成, email: doyh@126.com

基金项目: 广西重点研发计划(桂科AB18281024)

mass fraction of Co-MOFs in rosin-based alkyd resin varnish is 0.10%, and the salt spray test results are consistent with those of the electrochemical test, indicating that the addition of Co-MOFs can significantly improve the corrosion resistance of the coating, and the best mass fraction is 0.10%.

**Keywords:** metal-organic framework materials; shuttle-like cobalt materials; alkyd resin; corrosion protection; coating

金属材料广泛应用于社会发展的各个领域,但金属的腐蚀不仅造成巨大的经济损失,甚至衍生出灾难性的事故,破坏生态环境<sup>[1]</sup>。为减少金属腐蚀所带来的危害,各类防腐技术日新月异,其中应用最广泛的方法之一是在金属表面涂覆防腐蚀涂层,在避免了金属材料与防腐介质直接接触的同时也可金属表面提供其它性能,这种方法不仅效率高而且见效快<sup>[2]</sup>。在防腐涂料中,基料树脂是成膜物质,是涂料中的主要成分<sup>[3]</sup>。在各类涂料中,醇酸树脂因其价格低廉,配方灵活且涂膜具有优异的光泽、柔韧性等<sup>[4]</sup>,而被广泛应用于涂料工业,然而醇酸树脂分子是以多元醇和多元酸反应的酯键为主链,易被环境中有害物质侵蚀而降解,特别是易水解<sup>[5]</sup>,因此单一的醇酸树脂的耐水性差,且硬度较低<sup>[6]</sup>。针对醇酸树脂的改性,近年来的研究热点主要是改性树脂的基体,通过引入其它树脂,如聚氨酯、苯乙烯、丙烯酸、环氧树脂和石墨烯等来改善涂料的性能<sup>[7]</sup>。其中丙烯酸具有良好的耐腐蚀性和稳定性,采用丙烯酸进行改性可以弥补醇酸树脂硬度低、耐候性差等性能的不足<sup>[8]</sup>。因此本文选用丙烯酸改性树脂(丙烯酸海松酸(乙二胺)酰胺(APAA-DEA))及醇酸树脂作为成膜物质<sup>[9]</sup>。

金属有机框架化合物(MOF)是由过渡金属离子和有机配体络合而成的多孔化合物,不仅具有有序排列的孔隙和高比表面积,并且表现出良好的稳定性和形态可控性,在多个领域具有广阔的应用前景<sup>[10]</sup>。在金属的防腐研究中,MOF作为缓蚀剂,不仅具有优越的超疏水性和良好的水稳定性<sup>[11]</sup>,且当MOF与其他无机和有机化合物结合时,由于其较高的亲和作用,极易形成MOF—聚合物/无机复合防腐涂层,进一步阻碍腐蚀介质对金属表面的侵蚀。Zhang等<sup>[12]</sup>通过配体辅助转化的概念,成功地在铝板上制备ZIF-8防腐涂层并获得了良好的防腐性能,表明ZIF-8的疏水性和水稳定性以及均匀性可以有效提高涂层的防腐性能。曹娇娇等<sup>[13]</sup>研究了

Zn-MOF对铜的缓蚀行为,结果表明,Zn-MOF作为缓蚀剂,通过在铜表面形成吸附膜阻止腐蚀离子与铜金属表面接触,具有显著的缓蚀效果。此外,当涂层以树脂作为主要成膜物质时,将MOF掺杂其中还能填补涂层的孔隙和裂缝,从而提高涂层的耐蚀性,因此MOF是高性能防腐涂层的优良候选材料<sup>[14]</sup>。然而MOF在防腐领域的研究报道还比较罕见,此外Co作为过渡金属,是用于合成的MOF的最佳选择之一,因此研究Co-MOFs作为缓蚀剂,对于涂层防腐性能的影响具有一定的可行性和创新意义。

综上所述,本文将采用水热法合成Co-MOFs,并将Co-MOFs作为缓蚀剂掺杂于松香基醇酸树脂清漆中。采用极化曲线、交流阻抗技术、盐雾腐蚀试验等研究Co-MOFs的添加对涂层防腐性能的影响。

## 1 实验部分

### 1.1 原材料

干性长油度醇酸树脂:南通方鑫化工有限公司;正丁醇:天津市富宇精细化工有限公司;天那水:南宁景达化工有限公司;环烷酸钴催干剂:无锡汉德森化工制品有限公司;缓蚀剂丙烯酸海松酸(乙二胺)酰胺(APAA-DEA)按文献<sup>[15]</sup>制备。均苯三甲酸(H<sub>3</sub>BTC):上海麦克林生化科技有限公司;六水合硝酸钴(Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O):成都金山化学试剂有限公司;N,N-二甲基甲酰胺(DMF):天津市富宇精细化工有限公司;无水乙醇:天津市百世化工有限公司。

### 1.2 钴基MOFs的合成

钴基MOFs的合成方法参考文献<sup>[16]</sup>并作修改。称取50 mmol的Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O和50 mmol的H<sub>3</sub>BTC,加入到200 mL DMF中,搅拌1 h至反应完全。将反应后的溶液转移至500 mL聚四氟乙烯内胆的不锈钢反应釜中,封紧釜盖后于260 °C反应6 h。待反应釜冷却后,依次用DMF及无水乙醇洗涤沉淀。最后,将洗涤后的粉紫色沉淀放入真空干燥箱中干燥24 h,即可得到钴基MOFs材料,记为Co-

MOFs。

### 1.3 涂料的制备

依次加入干性长油度醇酸树脂、正丁醇、环烷酸钴催干剂、丙烯海松酸(乙二胺)以及钴 MOFs, 充分搅拌至反应完全即可得到 Co-MOFs 掺杂的松香基醇酸树脂清漆。涂料配方见表 1。

表 1 涂料配方

Tab.1 Coating formula

物料名称	质量/g
干性长油度醇酸树脂	150
Co-MOFs	0~0.35*
正丁醇	25
丙烯海松酸(乙二胺)	0.2
环烷酸钴催干剂	2
*注: Co-MOFs 添加质量及对应质量分数为: 0 g(0%)、0.09 g(0.05%)、0.18 g(0.10%)、0.27 g(0.15%) 和 0.35 g(0.20%)	

### 1.4 涂层的制备

依次采用 280 目及 600 目的砂纸打磨马口铁片(12 cm × 5 cm × 1 cm)及 Q235 低碳钢电极(半径为 1 cm), 充分清除表面的污垢后用无水乙醇清洗、除油。加入一定量的天那水对涂料进行稀释, 用移液枪将稀释后的涂料均匀地滴在 Q235 低碳钢电极上, 自然干燥制得涂膜厚度为  $60 \pm 5 \mu\text{m}$  的工作电极。再用刷涂法将稀释后的涂料均匀涂覆于马口铁板上, 待其自然干燥。控制涂层厚度为  $40 \pm 5 \mu\text{m}$ 。厚度测定采用上海华阳磁阻法 HCC-24 测厚仪。

### 1.5 表征方法

X 射线粉末衍射(XRD): 采用 X 射线粉末衍射仪(D8 ADVANCE, 德国布鲁克 AXS 公司)测试分析样品的晶型结构( $\text{CuK}\alpha$  射线,  $\lambda = 0.15416 \text{ nm}$ ), 管电压为 40 kV, 管电流为 40 mA, 扫描范围( $2\theta$ )为  $10^\circ \sim 70^\circ$ 。

扫描电子显微镜(SEM): 采用 SUPRA 55 Sapphire 场发射扫描电子显微镜(德国 Carl Zeiss 公司)对 Co-MOFs 的形貌进行分析。

电化学测试: 使用上海华辰 CHI660D 电化学工作站进行电化学测试, 采用三电极体系, 以饱和甘汞电极为参比电极, 铂电极为辅助电极, Q235 碳钢电极为工作电极, 在质量分数为 3.5% 的 NaCl 溶液中进行试验(pH 6.2)。极化曲线测量的电位扫描范围为  $-2000 \sim 2000 \text{ mV}$ , 扫描速度为  $0.5 \text{ mV/s}$ , 交流阻抗的测试频率为  $0.01 \text{ Hz} \sim 100 \text{ kHz}$ , 幅值为  $5 \text{ mV}$ ,

并在开路电位下测量。

盐雾腐蚀试验: 采用上海实验仪器厂盐雾腐蚀试验箱 FQY 015 进行测试, 测试温度为  $35^\circ\text{C}$ , NaCl 溶液质量分数为 5%。

硬度测试: 采用划痕法, 按照 GB/T 6739—2006 对样品的硬度进行检测。将 6 B~6 H 硬度的铅笔削为固定形状, 以  $1 \text{ mm/s}$  的速度推过漆膜表面, 逐渐增加铅笔的硬度直至漆膜表面出现规定中的缺陷, 此时铅笔的硬度即为涂层的硬度。

## 2 结果与讨论

### 2.1 Co-MOFs 的表征

#### 2.1.1 Co-MOFs 的结构表征

通过 XRD 对 Co-MOFs 的结构进行分析, 结果如图 1 所示。在  $2\theta$  等于  $15.5^\circ$ 、 $17.5^\circ$ 、 $18.5^\circ$  及  $26.7^\circ$  等处都有特征衍射峰, 这些衍射峰的位置与文献<sup>[17]</sup>中的图谱相似, 说明  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  与  $\text{H}_3\text{BTC}$  进行配位反应得到  $\text{Co}_3(\text{BTC})_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ , 表明 Co-MOFs 被成功制备。

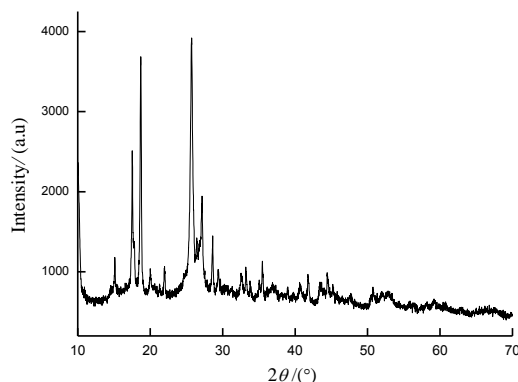


图 1 Co-MOFs 的 XRD 谱图

Fig.1 XRD pattern of Co-MOFs

#### 2.1.2 Co-MOFs 的形貌表征

对 Co-MOFs 的微观形貌进行 SEM 表征, 所得结果如图 2 所示。从整体上看, 不同晶体之间留有足够的空隙; 而微观上, 晶体的形貌表现为梭镖状, 长度较为均匀, 约为  $400 \text{ nm}$ 。Co-MOFs 晶体之间的孔隙, 有利于和树脂充分融合, 提高涂层的附着力, 而晶体的微小尺寸便于其填补涂层的孔隙和裂缝, 进一步提高涂层的耐蚀性。

### 2.2 涂层的表征

#### 2.2.1 涂层的电化学分析

Tafel 极化测试是研究涂层耐腐蚀性能的常用



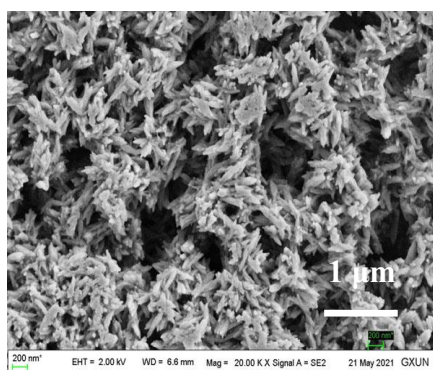


图2 Co-MOFs的SEM图

Fig.2 SEM image of Co-MOFs

电化学测试方法。将不同质量分数的Co-MOFs掺杂于松香基醇酸树脂清漆中,所得涂层及裸电极在3.5% NaCl溶液中的极化曲线如图3所示。根据Tafel外推法获得的涂层的相关参数如表2所示。

$$PE = \frac{i_{\text{corr}} - i_{\text{corr}}^*}{i_{\text{corr}}} \quad (1)$$

式中:PE为防腐效率, $i_{\text{corr}}$ 为裸电极Q235碳钢的腐蚀电流密度, $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ ;  $i_{\text{corr}}^*$ 为Q235碳钢表面涂层的腐蚀电流密度, $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 。

表2的各项参数中, $E_{\text{corr}}$ 代表涂层腐蚀电位, $i_{\text{corr}}$ 是通过Tafel曲线的外推计算出的腐蚀电流密度。一般来说, $E_{\text{corr}}$ 越大, $i_{\text{corr}}$ 越小,涂层的防腐效率就越高<sup>[18]</sup>。从图3和表2可以看出,复合涂层的腐蚀电流密度随着Co-MOFs质量分数的增加呈现先降低后升高的趋势。当Co-MOFs的质量分数为0.10%时,涂层的腐蚀电流密度降至最低,为2.27  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ ,防

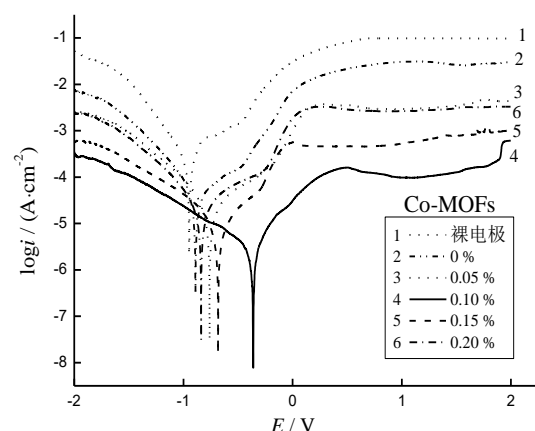


图3 Co-MOFs质量分数不同的涂层的极化曲线

Fig.3 Polarization curves of coatings with different mass fractions of Co-MoFs

腐效率与空白样相比提高了98.9%。继续添加Co-MOFs,复合涂层的腐蚀电流密度不断升高,当Co-MOFs的质量分数为0.20%时,涂层的腐蚀电流密度达到13.85  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ ,防腐效率与空白样相比仅提高93.0%。以上结果说明,Co-MOFs的添加可以有效提高松香基醇酸树脂清漆涂层的防腐性能,适量地加入Co-MOFs可以提高涂层的附着力、疏水性<sup>[19]</sup>等,而过量地添加Co-MOFs则可能引起团聚<sup>[20-21]</sup>,影响Co-MOFs在树脂中的分散性,从而Co-MOFs与树脂无法充分融合而导致防腐性能的降低。此外,从图3还可以看出,加入Co-MOFs后,漆膜的腐蚀电位显著正移,说明Co-MOFs是一种具有阳极行为的混合型缓蚀剂。

表2 极化曲线拟合所得腐蚀参数

Tab.2 Corrosion parameters obtained from the polarization curves

Co-MOFs的质量分数/%	腐蚀电位/mV	腐蚀电流密度/( $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ )	防腐效率/%
裸电极	-947.00	199.30	/
0.00	-890.00	29.10	85.40
0.05	-761.00	12.62	93.70
0.10	-360.00	2.27	98.90
0.15	-682.00	5.00	97.50
0.20	-838.00	13.85	93.00

一般来说,Nyquist曲线半径越大,电极表面电子的扩散越难进行,涂层的防腐性能就越好<sup>[22]</sup>。将不同质量分数的Co-MOFs掺杂于松香基醇酸树脂清漆中,所得涂层及裸电极在3.5% NaCl溶液中的Nyquist图如图4所示。由图4可知,添加了Co-MOFs的复合涂层的容抗弧半径均大于单一的松香

基醇酸树脂清漆涂层。并且随着Co-MOFs的添加,容抗弧的半径呈现先增大后减小的趋势,当Co-MOFs的质量分数为0.10%时,涂层的容抗弧半径最大,具有最佳的防腐性能。说明Co-MOFs的添加可以有效提高涂层的缓蚀作用,适量的Co-MOFs在树脂中分散较好,使涂层更为致密的同时有效阻止

腐蚀介质的进入,而过量的添加则会破坏这种分散性,降低涂层的阻隔能力而导致腐蚀的加速进行。

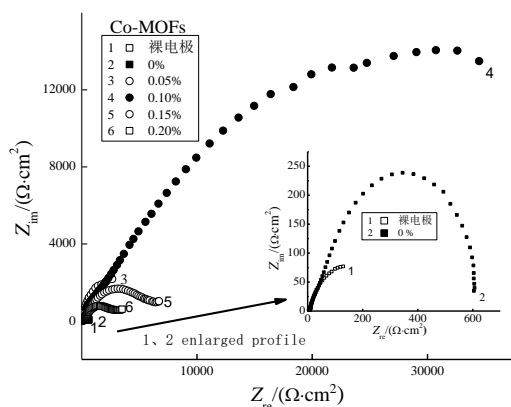


图 4 Co-MOFs 质量分数不同的涂层的交流阻抗谱 Nyquist 图

Fig.4 Nyquist plots of coatings with different mass fractions of Co-MoFs

### 2.2.2 盐雾试验分析

因为盐水中的氯离子具有较强的穿透能力,因此采用盐雾试验加速对涂层的腐蚀,进一步评价涂层的耐腐蚀性能。将覆有涂层的马口铁板划下划痕后放于盐雾试验箱中盐雾 168 h。复合涂层中 Co-MOFs 的质量分数分别为 0%、0.05%、0.10%、0.15% 和 0.20%, 所得涂层盐雾腐蚀后的外观形貌如图 5 所示。由图 5 可知,单一的松香基醇酸树脂清漆涂层的腐蚀程度最重,除了大范围的起泡现象之外,锈迹严重,且被腐蚀面积最大。添加了 Co-MOFs 后,涂层的防腐性能有明显改善,当 Co-MOFs 的质量分数为 0.05% 时,涂层的锈迹减少,但仍有起泡现象,划痕处单边扩蚀大于 2 mm。继续增加 Co-MOFs 至质量分数为 0.10% 时,涂层的腐蚀程度减小,只有划痕处被明显腐蚀。当 Co-MOFs 的质量分数达 0.15% 时,涂层划痕处单边扩蚀在 1~2 mm 之间,并且铁板四周出现较多的腐蚀痕迹,这是腐蚀介质通过涂层四周或者划痕处渗透至基体表面,导致铁板腐蚀的结果,但其余部分无明显的腐蚀和起泡现象。继续添加 Co-MOFs 至质量分数为 0.20% 时,涂层的腐蚀程度又进一步加重,与 Co-MOFs 的质量分数为 0.15% 时相比,涂层划痕处的单边扩蚀扩大至 2~4 mm 之间,锈迹也明显加重。因此当 Co-MOFs 的质量分数为 0.10% 时,可以有效改善松香基醇酸树脂清漆涂层的腐蚀防护性能。此盐雾试验结果与电化

学分析结果基本一致。

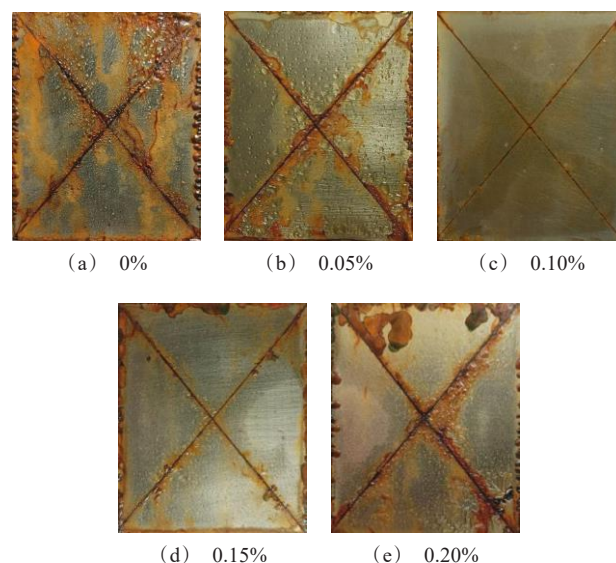


图 5 Co-MOFs 质量分数不同的复合涂层经 168 h 盐雾试验后的表面形貌

Fig.5 Surface morphology of composite coatings with different mass fraction of Co-MOFs after 168 h salt spray test

### 2.2.3 涂层其他物理性能分析

表 3 为 Co-MOFs 添加量对复合涂层基本性能的影响。

表 3 Co-MOFs 添加量对涂层性能的影响

Tab.3 Effect of Co-MOFs amount on coating properties

Co-MOFs 的质量分数/%	表干时间/h	实干时间/h	硬度
0	7	16	3 H
0.05	6	16	3 H
0.10	4	12	5 H
0.15	5	13	3 H
0.20	6	15	3 H
测试标准	GB/T 1728—1979(1989)		GB/T 6739—2006

由表 3 可知,涂层的表干时间、实干时间及硬度均随着 Co-MOFs 质量分数的增加而呈现出先增大后减小的趋势。当 Co-MOFs 的质量分数为 0.10% 时,涂层具有最短的表干时间 4 h 及最短的实干时间 12 h,硬度达到 5 H。说明在一定范围内加入 Co-MOFs,可以有效提高涂层的刚性,具有抵抗擦划、机械碰撞等外界损坏的能力<sup>[23]</sup>。

### 3 结论

(1) X射线粉末衍射(XRD)结果表明 Co-MOFs 被成功制备;扫描电子显微镜(SEM)结果可知 Co-MOFs 的形貌呈梭镖状。

(2) 电化学测试结果表明:Co-MOFs 的添加可以有效提高松香基醇酸树脂清漆涂层的防腐性能,并且当 Co-MOFs 的质量分数为 0.10% 时,涂层具有较大的容抗弧半径,较小腐蚀电流密度 ( $2.27 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ ),防腐效率与空白样相比提高了 98.9%,具有最佳防腐性能。

(3) 盐雾腐蚀试验结果与电化学测试结果一致,在松香基醇酸树脂中掺杂 Co-MOFs 后,涂层的耐腐蚀性均有不同程度的提高,当 Co-MOFs 的质量分数为 0.10% 时,涂层被腐蚀的面积最小,防腐效果最好。

(4) 对掺杂 Co-MOFs 后的复合涂层进行物理性能测试的结果表明,Co-MOFs 的添加可以有效地改善涂层的各项性能,当 Co-MOFs 的质量分数为 0.10% 时,涂层具有最短表干时间 4 h 及最短实干时间 12 h,硬度达到 5 H。

### 参考文献

- [1] 王鹏,梁爽,王鑫,等.自修复超疏水涂料在金属防腐应用中的研究进展[J].涂料工业,2021,51(7):83-88.
- [2] 任勇,成光.海洋环境金属材料腐蚀与防护仿真研究进展[J].装备环境工程,2019,16(12):93-98.
- [3] 李金辉,贾立春,杜朝军.水溶性酚醛树脂涂料的改性研究[J].电镀与精饰,2005,27(1):35-37.
- [4] 陈卫东,张鹏云,陈艳丽,等.国内改性醇酸树脂研究进展[J].热固性树脂,2014,29(6):56-59.
- [5] 欧阳思铭,王课,林一鸣,等.松香改性水可稀释型醇酸树脂的合成与性能研究[J].涂料工业,2020,50(4):7-13.
- [6] 郭欣,季永新,陈德琪,等.环氧改性水性醇酸树脂的制备及其性能[J].精细化工,2019,36(4):627-632.
- [7] 郭清泉,林淑英,陈焕钦.水性金属防腐涂料所用基料现状及发展[J].现代化工,2003,23(10):25-27,32.
- [8] 张爱黎,张发余,高虹,等.改性丙烯酸树脂钢结构防火涂料制备研究[J].电镀与精饰,2009,31(10):38-41,46.
- [9] 付涌,余会成,谭政亮,等.缓蚀剂丙烯酸海松酸(乙二胺)酰胺改性醇酸树脂磁漆[J].热固性树脂,2021,36(3):31-35.
- [10] 张景梅,高歌.金属有机框架多孔材料(MOFs)的制备及其应用研究[J].现代化工,2018,38(11):53-57.
- [11] Yin X, Mu P, Wang Q, et al. Superhydrophobic ZIF-8-based dual-layer coating for enhanced corrosion protection of Mg alloy[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2020, 12(31): 35453-35463.
- [12] Zhang M, Ma L, Wang L L, et al. Insights into the use of metal-organic framework as high-performance anticorrosion coatings[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2018, 10(3): 2259-2263.
- [13] 曹娇娇,邱于兵,郭兴蓬,等. Zn-MOF 对氯化钠溶液中铜的缓蚀行为研究[C]//第二十一届全国缓蚀剂学术讨论会论文集. 2020:4-9
- [14] Liu C, Qian B, Hou P, et al. Stimulus responsive zeolitic imidazolate framework to achieve corrosion sensing and active protecting in polymeric coatings[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2021, 13(3): 4429-4441.
- [15] 李媛,白思聪.基于松香的酰胺类固化剂的合成及性能研究[J].上海涂料,2013,51(12):23-26.
- [16] Sivam, T, Gowthaman N S K, Lim H N, et al. Tunable electrochemical behavior of dicarboxylic acids anchored Co-MOF: sensitive determination of rutin in pharmaceutical samples[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2021, 622: 126667.
- [17] Yaghi O M, Li H, Groy T L. Construction of porous solids from hydrogen-bonded metal complexes of 1,3,5-benzenetricarboxylic acid[J]. Journal of the American Chemical Society, 1996, 118(38): 9096-9101.
- [18] 李菁熠,李小瑞,朱科,等.ATO/GO 纳米复合材料的制备及性能[J].精细化工,2018,35(7):1248-1254.
- [19] Wu C, Liu Q, Chen R, et al. Fabrication of ZIF-8@SiO<sub>2</sub> micro/nano hierarchical superhydrophobic surface on AZ31 magnesium alloy with impressive corrosion resistance and abrasion resistance[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2017, 9(12): 11106 - 11115.
- [20] 邹明明,李小瑞,沈一丁,等.改性氧化石墨烯/聚苯胺防腐材料的制备及性能[J].精细化工,2018,35(5):891-900.
- [21] 甘孟瑜,李志春,刘兴敏,等.聚苯胺/醇酸树脂复合涂料防腐性能的研究[J].表面技术,2011,40(3):11-13.
- [22] 王军,边学浩,李吉荣,等.聚苯胺-石墨烯复合纳米填料的制备及其在水性防腐涂料中的应用[J].涂料工业,2019,49(4):58-64.
- [23] 刘雷,杨建军,吴庆云,等.十八胺改性纳米 SiO<sub>2</sub> 的制备及在水性环氧防腐涂料中的应用[J].精细化工,2021,38(6):1271-1278.