

不含铜类防污剂海洋防污涂料研制及性能

于雪艳, 王科, 陈正涛, 张华庆, 丛巍巍, 吕钊, 桂泰江

(海洋化工研究院 海洋涂料国家重点实验室, 山东 青岛 266071)

摘要: **目的** 合成具有可控水解性能的丙烯酸锌基体树脂, 用该树脂制备不含任何铜类防污剂的海洋防污涂料。**方法** 两步法合成具有可控水解性能的丙烯酸锌基体树脂, 用该基体树脂配以有机防污剂 Ecomea、吡啶硫酮锌、吡啶三苯基硼烷等以及颜填料、助剂等制备不含任何铜类防污剂的自抛光海洋防污涂料。通过实海挂板试验、电化学阻抗性能测试、动态模拟试验对涂层进行表征。**结果** 丙烯酸预聚物的数均分子量控制在 30 000 左右较为合适, 即聚合反应温度控制在 100 °C、引发剂用量为 8 份时较为合适。采用自制的氢氧化锌、环烷酸以及丙烯酸预聚物制备的丙烯酸锌基体树脂具有良好的水解性能, 制备的无铜自抛光防污涂料经 36 个月实海挂板试验验证, 具有优异的防污期效。由于不含任何铜类防污剂, 不会引起铝制基材表面电化学腐蚀, 特别适用于铝制基材表面的防污。**结论** 该不含任何铜类防污剂的环保型丙烯酸锌自抛光海洋防污涂料具有优异的防污性能, 能够防止海洋附着生物对船底和其他海洋设施的污损, 同时不会对海洋生态环境产生危害, 特别是可以满足铝合金基材表面等对涂料有特殊要求的一些场合的防污需求。

关键词: 可控水解; 丙烯酸锌; 无铜类防污剂; 自抛光; 防污涂层; 铝合金表面

中图分类号: TQ637.2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2017)12-0011-07

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2017.12.003

Development and Performance of Copper Antifoulant-free Marine Biocide Antifouling Paints

YU Xue-yan, WANG Ke, CHEN Zheng-tao, ZHANG Hua-qing, CONG Wei-wei, LYU Zhao, GUI Tai-jiang

(State Key Laboratory of Marine Coatings, Marine Chemical Research Institute, Qingdao 266071, China)

ABSTRACT: The work aims to synthesize zinc acrylate matrix resin with controllable hydrolysis properties, and prepare marine antifouling paints without any copper antifouling agent with this resin. The zinc acrylate matrix resin with controllable hydrolysis properties was synthesized in two steps. The self-polishing marine antifouling paints were made from this matrix resin, organic antifouling agent Ecomea, ZnPT, PK, pigments, fillers, additives, etc. The coating was characterized by performing hanging plate test in sea area, electrochemical performance test and dynamic simulation test. The resin would meet the requirements provided with average molecular weight of acrylic acid prepolymer of nearly 30000, i.e., 8.0% initiator and reaction temperature of 100 °C. The zinc acrylic resin made from self-made zinc hydroxide and naphthenic acid and acrylic prepolymer exhibited good hydrolytic properties. The paints without any copper antifouling agent had excellent antifouling property after 36 months of hanging plate test in sea area. The self-polishing antifouling paints without any copper antifouling agent were especially suitable for antifouling of aluminum base materials because they did not cause electrochemical corrosion of aluminum substrate surface. The environmental-friendly zinc acrylic self-polishing marine antifouling paints without any copper antifouling agent exhibit excellent antifouling properties and can protect marine organisms from fouling hull bottom and other marine facilities. Meanwhile, the paints will not cause harm to the marine ecological environment, can especially meet special require-

收稿日期: 2017-06-23; 修订日期: 2017-07-20

Received: 2017-06-23; Revised: 2017-07-20

作者简介: 于雪艳 (1979—), 女, 硕士生, 高级工程师, 主要研究方向为海洋防污防腐涂层材料的研究开发与应用。

Biography: YU Xue-yan (1979—), Female, Master, Senior engineer, Research focus: research development and application of marine anti-fouling coating and anticorrosive coating materials.

ments for coatings such as aluminum alloy material surface.

KEY WORDS: controlled hydrolysis; zinc acrylate; copper biocide-free; self-polishing; antifouling paint; aluminum alloy surface

防污涂料是一种涂装在船舶底部,防止海生物附着污损、保持船底平滑光洁的专用海洋涂料^[1-2]。其目的是降低船舶航行阻力,节约燃油消耗,减少 CO₂ 排放量,降低船舶碳足迹,减缓全球温室效应。但传统的防污涂料为达到良好的防污效果,添加了大量有机锡、滴滴涕、氧化亚铜等对海洋环境有害的物质。有机锡蓄积于鱼类和贝类中,引起遗传变化,并可能进入食物链^[3-5];滴滴涕在海洋环境中极难降解,且能够在生物体内积累并渗透到食物链中各个环节,引起基因突变^[6-7];氧化亚铜会在海港中大量积聚,导致浮游生物、海藻大量死亡,严重破坏海洋生态平衡^[8]。这些都给海洋环境造成了严重的危害。

随着人类环境保护意识的增强,海洋防污涂料的环保性能也越来越受到关注,世界范围内也相继出台了各种法律法规以限制海洋防污涂料的使用。比如,国际海事组织(IMO)提出的《国际控制船舶有害防污底系统公约》(AFS 公约)已于 2008 年全面禁止了有机锡类防污剂在防污涂料中的使用;我国除开始实施《海洋环境保护法》之外还和国际社会接轨,积极执行《关于持久性有机污染物的斯德哥尔摩公约》,消除含有滴滴涕的防污涂料,同时寻找替代品^[9-11]。尽管氧化亚铜防污剂仍在使用,但某些国家和地区限制了它们的使用范围和使用量^[12],比如中国环境保护部就制定了《环境标志产品技术要求——船舶防污漆》限制铜离子的渗出率。因此,开发一种不含任何铜类防污剂的环保型海洋防污涂料来替代传统的防污涂料,是满足法律法规的要求,也是防污涂料市场的需求。

目前,国际上无铜环保型海洋防污涂层技术主要被欧美和日本大型跨国涂料公司所掌握,并对其核心技术严格保密,国际国内市场基本被其垄断。无铜环保型自抛光海洋防污涂层的研制,可推动防污涂料行业的技术进步,实现传统防污涂料产品的更新换代,并能够打破大型跨国公司的技术垄断。其应用可大大减少铜排放量,节约大量重金属资源,在保护海洋环境方面意义重大。随着国家环保力度的加强,禁用传统防污涂料,市场对新一代无铜环保型海洋防污涂料的需求量必将逐年扩大,拥有广阔的市场前景。

1 实验

1.1 主要原材料

丙烯酸及丙烯酸酯单体:丙烯酸、丙烯酸乙酯、

丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯,均为分析纯。无铜类防污剂:吡啶硫酮锌、吡啶三苯基硼烷、Preventol A4-S、Preventol A5-S、Sea-nine 211N、Econea 等。颜填料:氧化铁黑、氧化铁红、酞菁蓝 BS4303、酞菁绿 5319、超细滑石粉、氧化锌等。溶剂:二甲苯、丙二醇甲醚、甲基异丁基酮等。助剂:分散剂、防沉剂、流变助剂等。

1.2 主要仪器设备

电子天平(BS2000S 型),北京赛多利斯仪器公司。砂磨分散多用机(JDF-400 型),上海现代环境工程技术研究所。LabMax 全自动合成反应釜,瑞士梅特勒托利多。电化学工作站,美国普林斯顿。

1.3 自抛光型丙烯酸锌基体树脂合成工艺

采用两步法制备丙烯酸锌基体树脂:第一步合成丙烯酸预聚物,第二步通过回流脱水制备丙烯酸锌基体树脂。

合成丙烯酸预聚物:混合溶剂和部分单体按照一定比例称量至 LabMax 全自动合成反应釜,设定程序,升温至 100 °C 后滴加混合单体和引发剂,滴加 3.5 h,再补滴引发剂 30 min,保温 2 h,降温至 50 °C 以下,出料,合成得到丙烯酸预聚物。

自抛光型丙烯酸锌基体树脂的制备:按照配比称取第一步合成的丙烯酸预聚物与一种饱和有机酸与锌的氧化物或氢氧化物或锌盐,在一定温度下回流反应,得到的溜出物达到预计值即可停止反应,得到自抛光型丙烯酸锌基体树脂。

1.4 自抛光防污涂料制备工艺

按照设计配方比例称取上述自制备的丙烯酸锌基体树脂、抗沉降助剂、流变助剂等混合均匀,使用高速搅拌机预分散 15 min,再加入设计配方量的防污剂、颜填料和溶剂等,高速搅拌机搅拌均匀,再用涂料快速分散研磨机研磨至细度 $\leq 50\ \mu\text{m}$,过滤,制得无铜类防污剂的自抛光海洋防污涂料样品,备用。

2 结果与分析

2.1 丙烯酸锌基体树脂的水解性能

丙烯酸锌基体树脂的水解机理如图 1 所示。在聚合物树脂中引入可与弱碱性海水发生水解反应的酸性官能团,通过调节酸碱平衡关系来调控树脂的可控

水解性能。表面憎水性的丙烯酸锌树脂通过与弱碱性海水发生水解反应,逐渐转变为亲水性树脂,并逐步溶解到海水中,同时将包覆的防污剂释放出来,从而实现涂层的自抛光功能,达到良好的防污效果。

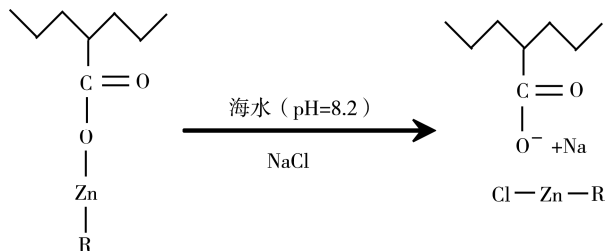


图 1 丙烯酸锌树脂水解机理
Fig.1 Hydrolysis mechanism of zinc acrylic resin

丙烯酸锌基体树脂分子量、亲水单体含量都会影响基体树脂的水解性能和水解速率。树脂水解速率慢,防污期效差;树脂水解速率快,涂层损耗太快,同样达不到预期的防污效果。综合考虑预期防污期效及涂层物理机械性能等,确定基体树脂的分子量、软硬单体配比及亲水单体含量。

2.2 锌的氧化物或氢氧化物或锌盐筛选

锌的氧化物选用氧化锌, 氢氧化物选用自制的氢氧化锌, 锌盐选用氯化锌。氧化锌性质稳定, 制备树脂反应时间长, 且一小部分氧化锌不能完全参加反应。氢氧化锌性质不稳定, 储存过程中极易分解成氧化锌和水, 因此使用时需现制备。通过制备树脂所需的反应时间及树脂的贮存稳定性, 最终选用自制氢氧化锌用于制备基体树脂。其制备过程为: 试剂级氯化锌溶于去离子水中, 然后向其中滴入试剂级氢氧化钠水溶液, 氢氧化钠与氯化锌物质的量比 2:1, 边滴加边搅拌, 滴加至白色絮状物不再增加为止, 抽滤, 用去离子水反复冲洗 4 遍, 烘干, 得到白色粉末状氢氧化锌。

2.3 饱和有机酸筛选

饱和有机酸种类繁多,如正丁酸、异丁酸、异辛酸、环己基甲酸、4-环己基丁酸、环烷酸和苯甲酸等。通过制备树脂所需的反应时间及树脂的贮存稳定性及树脂的水解性能,最终选用环烷酸用于制备基体树脂。

2.4 合成工艺对丙烯酸锌树脂性能的影响

对丙烯酸预聚物合成工艺,即反应温度和引发剂用量进行了试验,结果如图2和图3。随着反应温度的增加,预聚物数均分子量显著降低;随着引发剂用量的增加,预聚物数均分子量逐步降低。这是由于产生更多活性自由基的原因。丙烯酸预聚物的数均分子量决定了丙烯酸锌基体树脂的分子量。丙

烯酸锌基体树脂分子量过大, 涂层物理机械性能增加, 但抛光速率降低; 丙烯酸锌树脂的分子量过小, 涂层物理机械性能较差, 但抛光速率增加。综合考虑涂层的物理机械性能与抛光速率, 丙烯酸预聚物的数均分子量控制在 30 000 左右较为合适, 即聚合反应温度在 100 ℃, 引发剂用量为 8 份时较为合适。

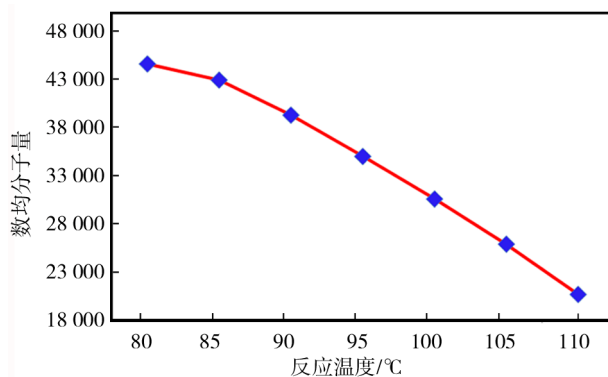


图 2 数均分子量随反应温度的变化
Fig.2 Variation of molecular weight as a function of reaction temperature

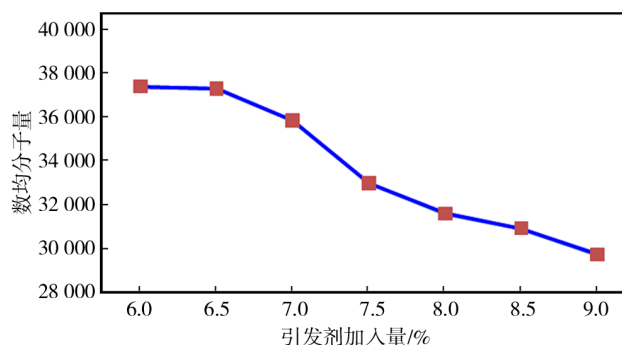


图 3 数均分子量随引发剂用量的变化
Fig.3 Variation of molecular weight as a function of volume of initiator

2.5 无铜类防污剂自抛光防污涂料配方研究

2.5.1 防污涂料基体树脂选择

经过精确的合成工艺条件试验, 确定丙烯酸预聚物及丙烯酸锌基体树脂配方如表 1 和表 2。自抛光防污涂料基体树脂采用实验自合成的丙烯酸锌自抛光树脂。

表 1 丙烯酸预聚物基础配方
Tab.1 Basic formula of acrylic prepolymer

名称	质量/g
丙烯酸	35
甲基丙烯酸甲酯	20
丙烯酸乙酯	10
丙烯酸丁酯	15
甲基丙烯酸乙酯	20
引发剂	8
溶剂	150

表 2 丙烯酸锌基体树脂基础配方
Tab.2 Basic formulation of zinc acrylic resin

名称	质量/g
丙烯酸酸预聚物	200
(自制) 氢氧化锌	40
环烷酸	122
溶剂	150

2.5.2 防污剂体系筛选

本文所研制的自抛光防污涂料需符合目前国际公约和我国环保法规的要求,同时需要具有良好的防污效果,因此本文从众多符合目前法律法规要求的防污剂(如吡啉硫酮锌、吡啉三苯基硼烷、Sea-nine 211N、Preventol A4-S、Preventol A5-S、Econea 等)中筛选出了适应本体系防污涂料的防污剂。

2-(对-氯苯基)-3-氰基-4-溴基-5-三氟甲基-吡咯,商品名为 Econea,已获得美国 EPA 登记,成为第 11 种获得欧盟 BPD 登记的海洋防污剂。Econea 是一种非金属化合物,对海洋无脊椎污损生物具有广谱、防污活性优异的特点、可在海水中迅速降解,不产生积累,对海洋环境友好,是制备无铜海洋防污涂料的理想选择^[13]。该无铜环保自抛光海洋防污涂料不含任何铜类防污剂,是以新型防污剂 Econea 为主防污剂、以其他非铜类有机防污剂作为辅助防污剂的防污剂体系。通过实海挂板实验,筛选出了广谱、高效、符合国际环保法规要求的有机防污剂体系,见表 3。

表 3 防污剂体系的筛选
Tab.3 Screening of antifouling agent system

防污剂种类	Econea复配A5s	Econea复配 吡啉硫酮锌	Econea复配 Sea-nine 211N
36个月防污效果	良好	优秀	良好

2.5.3 颜填料筛选

为了增加自抛光防污涂料的物理机械性能,提高其固体含量,必须适量添加各种颜填料。氧化锌具有微弱的防污活性,且对改善涂层机械性能有良好的效果,因此是自抛光防污涂料的主要颜填料。氧化铁红、氧化铁黑、酞菁蓝等可以根据实际使用需求,调节防污涂料的颜色,以达到美观的需求。微细滑石粉能够改善涂料的抗沉降性以及流变性能,使得防污涂料贮存稳定性增加。

2.5.4 助剂筛选

为了保证防污涂料在自然条件下的贮存稳定性,在其中加入一定量的其他助剂而不影响防污性能。比如加入分散剂,用来改善各种颜填料的分散性;加入抗沉剂,用来改善填料的沉降现象;加入有机膨润土,用来改善防污涂料的流变性能;加入增塑剂,用来改

善涂层的柔韧性。

2.5.5 无铜类防污剂自抛光防污涂料基础配方确定

影响自抛光防污涂料性能的因素有很多,结合实海挂板实验结果,综合考虑良好的施工性能及以上因素,经过基体树脂结构设计、防污剂的复配方式、复配比例的改变以及大量的配方试验,确定了防污涂料的基础配方如表 4。

表 4 防污涂料基础配方
Tab.4 Basic formulation of antifouling paint

名称	质量/g
丙烯酸锌树脂	30
Econea	15
吡啉硫酮锌	10
酞菁蓝	2
微细滑石粉	8
氧化锌	10
助剂	2
硫酸钡	8
溶剂	15

2.6 无铜类防污剂自抛光防污涂料性能评价

2.6.1 静态实海挂板试验

在青岛和三亚 2 个海区参照 GB/T 5370—2007 进行了实海静态挂板试验,该试验可用于各种防污涂料配方的筛选和鉴定。青岛年平均水温相对较低,海洋生物的生长季节主要为 4~11 月;三亚的年平均水温高,海洋生物全年都能生长,因此是理想的考察海洋防污涂料防污性能的海区。按照相应标准对钢板进行表面处理,然后涂装防腐底漆 2 道(干膜厚度为 240~260 μm)、中间连接漆 1 道(干膜厚度为 50~70 μm)、防污涂料 3 道(干膜厚度为 300~320 μm)。将样板浸入天然海水中,并定期进行实验结果采集,进行防污性能评价。在青岛和三亚实海挂板 36 个月后防污效果分别见图 4 和图 5。图 4 中①为对比样品,②~④为试验样品,⑤为没有刷涂防污漆的空白样板。图 5 中①为对比样

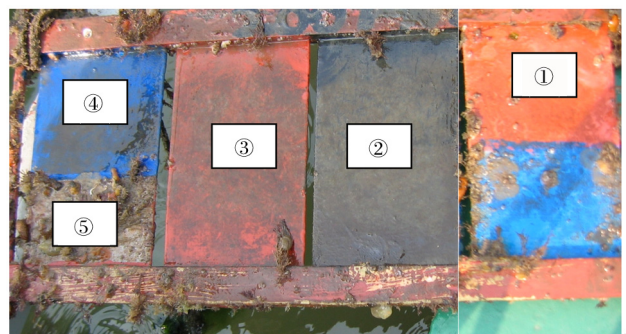


图 4 青岛海域实海 36 个月挂板实验结果
Fig.4 Results of 36 months of hanging plate experiment in Qingdao sea area



图 5 三亚海域实海 36 个月挂板实验结果

Fig.5 Results of 36 months of hanging plate experiment in Sanya sea area

品, ②~⑥为试验样品。该自抛光防污涂料经 36 个月实海挂板试验验证, 具有优异的防污期效。

2.6.2 涂层电化学阻抗性能测试

铝合金是一种活泼的金属材料, 在自然条件下极易氧化生成一层氧化薄膜, 可以对铝合金基体材料起到很好的保护作用, 即使薄膜损坏, 当空气中有足够的氧气时, 氧化薄膜也会自动修复。但是, 如果铝合金基体材料表面含有铜等正电性杂质, 氧化膜的稳定性会大大降低, 导致材料的使用寿命受到影响^[14]。含铜海洋防污涂料主要通过慢慢释放铜离子来防止海洋生物污损, 以达到防污目的, 因此在涂层与海水界面处会形成一定浓度的铜离子液体膜。此时, 以水合离子形式存在的铜离子, 半径较大, 不能通过防腐涂层直接接触铝合金材料表面, 不会影响铝合金的腐蚀性能。然而, 当防腐防护涂层损坏或者隔离能力下降时就无法完全隔绝铜离子的渗透, 就会对铝合金基体材料的腐蚀产生不同的影响。

因此, 本文对该防污涂料的电化学性能进行了测试, 用电化学方法评价防污涂层对铝合金基体耐腐蚀性能的影响, 确定防污涂层体系是否对基材铝合金的腐蚀存在促进作用、防污涂层体系对铝合金基体腐蚀速度的影响以及铝合金基体腐蚀状况随浸泡时间的延长而发生的变化。测试了防污涂层完好和人为破损至铝合金基体两种状态下涂层的交流阻抗, 如图 6 和图 7。

根据开路电位、极化曲线、点蚀电位和交流阻抗谱可知, 无论是涂层完好状态, 还是破损状态, 涂层试样的点蚀电位较铝合金裸板试样的正, 说明铝基材上涂覆该无铜类防污剂, 降低了铝合金对点蚀的敏感性, 有利于铝合金的防护。

2.6.3 动态模拟试验

船舶尤其是铝制舰艇, 航速高, 海水在船体表面产生的巨大冲刷作用不可小视, 防污涂料和防腐底漆之间的结合力必须足以抵抗这种冲刷作用的侵蚀^[15]。因此按照国标 GB/T 7789—2007 设计了动态模拟试验, 以测试防污面漆与防腐底漆之间的结合力。

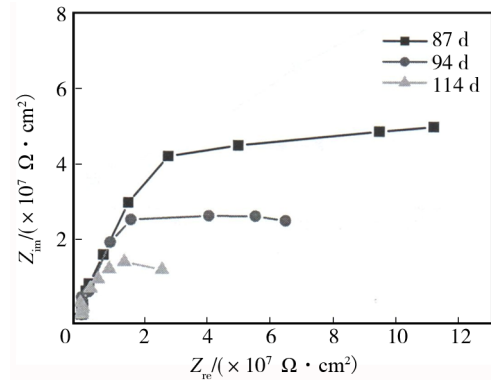


图 6 完整防污涂层在不同时间下的交流阻抗谱

Fig.6 AC impedance spectra of intact antifouling coating at different time

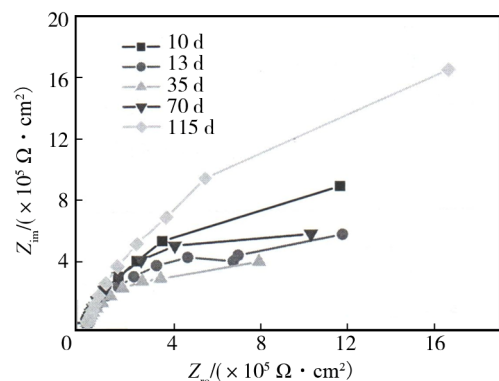


图 7 人为破损防污涂层在不同时间下的交流阻抗谱

Fig.7 AC impedance spectra of man-made damaged antifouling coating at different time

钢板首先进行打磨除锈, 再涂覆防腐底漆、过渡漆, 最后涂装防污面漆, 完全干燥后将其固定在转鼓上, 在天然海水中以固定转速连续运行, 模拟舰船实际运行时的状态, 如图 8。同时对防污面漆进行加速试验, 进一步评定防腐底漆、过渡漆、防污面漆之间的附着力及配套性能。持续运行 3 个月后, 防污涂层表面无任何污损海生物附着, 且涂层体系无起泡、脱落、剥离情况, 表明防污面漆与防腐底漆及过渡漆之间有着良好的附着力及配套性。



图 8 动态模拟实验 (转鼓式)

Fig.8 Dynamic simulation experiment (rotating drum)

2.6.4 防污涂层基本性能

本文研制的不含铜类防污剂自抛光海洋防污涂料基本性能按照国标要求严格进行测试,结果如表 5。

表 5 防污涂料基本性能
Tab.5 Basic properties of antifouling paints

项目	涂料测试 结果	备注(参照标准)
固体含量/%	68.9	GB/T 1725—2007
细度/ μm	45	GB/T 1724—1979 (1989)
密度/ $(\text{g}\cdot\text{cm}^3)$	1.40	GB/T 6750—2007
黏度/ $(\text{MPa}\cdot\text{s})$	350	GB/T 2794—2013
附着力(底面配套,级)	1	GB/T 9286—1998
干燥时间	表干/h	GB/T 1728—1979 (1989)
	实干/h	
储存期(自然环境条件)	12个月	GB/T 6753.3—1986
毒性	铅含量/ $(\text{mg}\cdot\text{kg})$	未检出 GB18582—2008
	汞含量/ $(\text{mg}\cdot\text{kg})$	未检出 GB18582—2008
	锡总含量/ $(\text{mg}\cdot\text{kg})$	120 GB/T 26085—2010
	DDT含量/ $(\text{mg}\cdot\text{kg})$	未检出 GB/T 25011—2010

本文所研制的不含任何铜类防污剂的环保型海洋防污涂料不含任何铜类防污剂,避免了传统防污涂料释放的大量铜对海洋环境造成的污染问题。且半衰期短,在海洋环境中易分解,安全环保,能够满足国家法律法规的要求,适应当前防污涂料市场的需求。

3 结语

1) 综合考虑涂层的物理机械性能与抛光速率调控,丙烯酸预聚物的数均分子量控制在 30 000 左右较为合适,即聚合反应温度控制在 $100\text{ }^{\circ}\text{C}$,引发剂用量为 8 份时较为合适,制备的基体树脂具有良好的水解性能。

2) 该自抛光防污涂料不含任何铜类防污剂,可大大减少铜的排放量,节约了大量的重金属资源,对海洋环境无污染,在保护海洋环境方面意义重大。

3) 该自抛光防污涂料可以根据需要加入颜料调配成各种所需求的颜色,以达到美观的需求。

4) 该自抛光防污涂料特别适用于铝制基材表面的防污,不会引起铝制基材表面电化学腐蚀。

5) 该自抛光防污涂料经 36 个月实海挂板试验验证,具有优异的防污期效。

参考文献:

[1] 王科,张华庆,丛巍巍,等.污损释放型涂料的防污

与减阻性能研究[J].中国涂料,2012,27(12):31-35.
WANG Ke, ZHANG Hua-qing, CONG Wei-wei, et al. Study on Antifouling and Drag-reducing Properties of Fouling-release Coatings[J]. China Coatings, 2012, 27(12): 31-35.

[2] 于雪艳,陈正涛,王科,等.环境友好型自抛光防污涂料的研制及性能[J].化工新型材料,2016,44(7):252-254.

YU Xue-yan, CHEN Zheng-tao, WANG Ke, et al. Research on Environmental Friendly Self-polishing Antifouling Paint[J]. New Chemical Materials, 2016, 44(7): 252-254.

[3] 于世长.低表面能有机硅及其改性防污涂料的研究进展[J].涂料工业,2014,44(4):74-78.

YU Shi-chang. Progress in Silicone Modified Antifouling Coatings with Low Surface Energy[J]. Paint & Coatings Industry, 2014, 44(4): 74-78.

[4] 王一英,李昌诚,于良民,等.环境友好型无锡自抛光防污涂料的研制[J].材料导报,2012,26(2):106-110.

WANG Yi-ying, LI Chang-cheng, YU Liang-min, et al. Study on Design of Environmental-friendly Tin-free Antifouling Coatings[J]. Materials Review, 2012, 26(2): 106-110.

[5] 黄洁,张松,李周波.海洋防污涂料[J].上海涂料,2004,42(5):20-22.

HUANG Jie, ZHANG Song, LI Zhou-bo. Marine Antifouling Paint[J]. Shanghai Coatings, 2004, 42(5): 20-22.

[6] 刘娇,何其伟,陈洪,等.船舶防污涂料的研究现状[J].中国腐蚀与防护学报,2014,34(6):483-488.

LIU Jiao, HE Qi-wei, CHEN Hong, et al. Review on Marine Antifouling Coatings[J]. Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection, 2014, 34(6): 483-488.

[7] 路艳红,李昌诚,于良民,等.防污剂及防污涂料性能评价方法研究进展[J].上海涂料,2013,51(1):23-28.

LU Yan-hong, LI Chang-cheng, YU Liang-min, et al. Development Progress of Antifouling Agents and Accelerated Test Methods for Antifouling Coatings[J]. Shanghai Coatings, 2013, 51(1): 23-28.

[8] 张璟,石好.环境友好型船体防污涂料的进展及应用[J].中国水运,2014,14(9):1-4.

ZHANG Jing, SHI Hao. Development and Application of Environmentally and Friendly Antifouling Coatings for Ships[J]. China Water Transport, 2014, 14(9): 1-4.

[9] 余浩杰,桂泰江,肖玲,等.生物降解性无铜防污涂料研究[J].涂料工业,2012,42(4):8-11.

YU Hao-jie, GUI Tai-jiang, XIAO Ling, et al. Prelim-

- inary Study on Biodegradable Copper-free Antifouling Paint[J]. Paint & Coatings Industry, 2012, 42(4): 8-11.
- [10] 陆刚, 余红伟, 晏欣, 等. 船舶防污涂料的研究现状及展望[J]. 弹性体, 2016, 26(4): 74-77.
LU Gang, YU Hong-wei, YAN Xin, et al. Advance on Shipping Antifouling Coatings[J]. China Elastomerics, 2016, 26(4): 74-77.
- [11] 庄新民, 童跃进. 长效无毒海洋防污涂料的研究进展[J]. 上海涂料, 2015, 53(11): 37-39.
ZHUANG Xin-min, TONG Yue-jin. The Research Progress of Long Lasting Non-toxic Marine Antifouling Coatings[J]. Shanghai Coatings, 2015, 53(11): 37-39.
- [12] 史洪微, 刘福春, 韩恩厚, 等. 纳米 SiO_2 /改性丙烯酸树脂低表面能防污涂料[J]. 中国材料进展, 2014, 33(2): 95-100.
SHI Hong-wei, LIU Fu-chun, HAN En-hou, et al. Antifouling Coating with Low Surface Energy Based on Silicone Modified Acrylic Resin and Nano SiO_2 [J]. Materials China, 2014, 33(2): 95-100.
- [13] 王科, 肖玲, 于雪艳, 等. 防污剂对海洋环境的影响探讨[J]. 中国涂料, 2010, 25(8): 24-30.
WANG Ke, XIAO Ling, YU Xue-yan, et al. Discussion on the Influence of Biocides on Marine Environment [J]. China Coatings, 2010, 25(8): 24-30.
- [14] 于雪艳, 陈正涛, 王科, 等. 无氧化亚铜自抛光防污涂料的研制[J]. 中国涂料, 2010, 25(7): 52-54.
YU Xue-yan, CHEN Zheng-tao, WANG Ke, et al. Study on Copper-free Self-polishing (SP) Antifouling Coatings[J]. China Coatings, 2010, 25(7): 52-54.
- [15] 于雪艳, 汤传贵, 陈正涛, 等. 水性自抛光防污涂料的制备及评价[J]. 化工新型材料, 2014, 42(4): 74-77.
YU Xue-yan, TANG Chuan-gui, CHEN Zheng-tao, et al. Research and Characterization on Waterborne Self-polishing Antifouling Paint[J]. New Chemical Materials, 2014, 42(4): 74-77.