doi: 10.11933/j.issn.1007-9289.20190305002

# 含氧化亚铜和有机防污剂的两种防污涂层失效过程对比

曹京宜<sup>1</sup>, 唐建华<sup>2</sup>, 付 婷<sup>2</sup>, 张寒露<sup>1</sup>, 赵旭辉<sup>2</sup>, 唐聿明<sup>2</sup>, 左 禹<sup>2</sup> (1.中国人民解放军 92228 部队, 北京 100072; 2.北京化工大学 材料科学与工程学院, 北京 100029)

**摘 要:**防污剂的种类和含量不同其渗出机制与失效过程也不相同,随着防污涂层树脂的水解和防污剂的溶出,防污涂层作为第一道屏障其失效情况也会影响整个防污防腐涂层体系对基体的保护作用。采用电化学交流阻抗(EIS)技术,结合 SEM/EDS 以及红外光谱(FTIR)等方法研究了两种含氧化亚铜和有机防污剂的防污涂层在 3.5% NaCl 溶液中的水解失效过程以及涂层配套体系对基体铝合金的保护作用。结果表明:两种涂层体系在常温 3.5% NaCl 溶液中浸泡 4 年后其低频阻抗仍然很高,对基体仍然具有良好的保护性能;热循环加速试验(45℃12h+25℃12h)大大促进了防污面漆在 NaCl 溶液中的水解以及可溶性颜填料与防污剂的溶出,含氧化亚铜较高的 W1 面漆表面形成大量的微裂纹,导致试样低频阻抗迅速下降,整体屏蔽性能降低;含多硫代化合物的 W2 面漆柔韧性较好,少有裂纹,涂层的整体屏蔽性能下降较缓。

文章编号:1007-9289(2019)06-0105-08

# Comparisons on Degradation Process of Two Antifouling Coatings Containing Cu<sub>2</sub>O and Organic Antifouling Agents

CAO Jingyi<sup>1</sup>, TANG Jianhua<sup>2</sup>, FU Ting<sup>2</sup>, ZHANG Hanlu<sup>1</sup>, ZHAO Xuhui<sup>2</sup>, TANG Yuming<sup>2</sup>, ZUO Yu<sup>2</sup>

(1. No.92228, Chinese People's Liberation Army, Beijing 100072, China; 2. School of Materials Science and Technology, Beijing University of Chemical Engineering, Beijing 100029, China)

**Abstract:** The types and the contents of antifouling agents have effects on the leaching mechanism and degradation process of antifouling coatings. With the hydrolysis of the resin and leaching of the antifouling agents, as the first shield, the failure of the antifouling coating have influences on the protection performance of the antifouling agents contained antifouling coating systems on the substrate. The degradation processes of two Cu<sub>2</sub>O and organic antifouling agents contained antifouling coatings in 3.5% NaCl solution and the protection effect of the anticorrosion and antifouling coating systems on Al alloy substrate were studied by electrochemical impedance spectroscopy (EIS), SEM/EDS and Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) methods. Results show that, after immersed in 3.5% NaCl solution at room temperature for four years, the impedances at low frequency of the two coating systems still remain at high values and have well protection property for the substrate. Heat cycle tests (45  $^{\circ}$ C 12 h + 25  $^{\circ}$ C12 h) accelerate the hydrolysis process of the coating in solution and the dissolution and release of some soluble pigments and fillers containing antifouling agents. Many micro-cracks are formed on the surface of W1 coating that contains high contents of Cu<sub>2</sub>O, hence the impedances at low frequency of the samples quickly decrease and the shelding property of the coating system decreases. While micro-cracks are seldom observed on the surface of the W2 antifouling coating that contains polysulfurcompounds therefore having good flexibility, so that the shelding property of the W2 coating system decreases slowly.

Keywords: antifouling coating; Cu<sub>2</sub>O; polysulfur compound; protection performance

收稿日期: 2019-03-05; 修回日期: 2019-07-22

通信作者: 唐聿明 (1971—), 女 (汉), 副教授, 博士; 研究方向: 材料保护; E-mail: tangym@mail.buct.edu.cn

引用格式:曹京宜,唐建华,付婷,等.含氧化亚铜和有机防污剂的两种防污涂层失效过程对比[J].中国表面工程,2019,32(6):105-112.

CAO J Y, TANG J H, FU T, et al. Comparisons on degradation process of two antifouling coatings containing Cu<sub>2</sub>O and organic antifouling agents[J]. China Surface Engineering, 2019, 32(6): 105-112.

### 0 引 言

海洋生物的附着会造成船壳的摩擦阻力增大 以及船舶油耗增加,表面涂装防污漆是船舶最主 要的防污损手段。随着国际环保要求的提高,防 污涂料也不断地更新换代,无锡自抛光防污涂料 和低表面能防污涂料成为现今市场的主流[1-2]。目 前使用的自抛光防污涂料采用的防污剂为氧化亚 铜 (Cu<sub>2</sub>O) 与有机防污剂复合,比如硫氰酸亚铜、 多硫代化合物等[3-5],设计寿命一般在 3~5 年[6]。 氧化亚铜除了具有防污功能以外, 也是防污涂层 获得抛光和浸出机制的一个关键组分[6-7]。防污涂 料的评价主要依据其防污效果,常用的考核方式 包括浅海浸泡实验、动态模拟实验和抗菌实验 等。前人对于氧化亚铜等防污剂的反应机制与释 放速率进行了较多的研究,多数是针对单层防污 涂层的防污效果<sup>[8-9]</sup>,对防污防腐涂层配套体系研 究的较少。文中主要研究两种含氧化亚铜和有机 防污剂的防污涂料与中间漆和防腐底漆构成的防 污防腐涂层配套体系在 3.5% NaCl 溶液中的失效 过程,采用电化学交流阻抗 (EIS) 技术结合扫描电 镜和红外光谱方法,研究防污涂层失效过程中涂 层的微观形貌和界面结构的变化,分析比较防污 剂对涂层失效的影响以及对涂层配套体系保护性 能的影响。

# 1 试 验

## 1.1 样品制备

基材为 5083 铝合金,试板尺寸为 120 mm× 50 mm×5 mm。涂料由中国海洋大学生产。防污涂 料包括铁红防污漆 SEA-EF99A 和防污漆 NAF2008A 两种,分别与环氧防腐底漆和铝铁环氧中间漆构 成防污防腐涂层配套体系 W1 与 W2。两种防污涂 料的树脂均为丙烯酸树脂,主要颜料包括氧化铁 红、氧化锌和滑石粉等。W1 面漆中含有氧化亚铜 和硫氰酸亚铜 (CuSCN)等防污剂,防污剂质量分 数为 36%; W2 面漆中除氧化亚铜外含有多硫代 化合物,防污剂质量分数为 20%。

将铝合金试板表面喷砂至 Sa2.5 级后,依次 用丙酮、酒精除油,吹干。采用英国 RK 漆膜涂 布器按照涂料配套体系制备涂层样板,每道漆膜 涂装间隔 24 h,制备好的样板放置在防尘干燥室 里室温固化 15 d,采用 MINTEST6006 测厚仪测 试涂层厚度,每道涂层干膜厚度控制在要求厚度 的±5 μm。底漆、中间漆和面漆各层厚度分别控制 在 80、40 和 240 μm,总厚度为 360 μm。

#### 1.2 结构表征及性能测试

将制备好的铝合金/防污防腐涂层配套试样浸 泡于常温 3.5% NaCl 溶液中,定期对其进行电化 学交流阻抗 (EIS) 测试。试验进行到 4 年 (1460 d) 后表面依然完好,1525 d 开始对试样进行热循环 加速试验,24 h 一个循环 (45 ℃ 8 h + 常温 16 h), 测试溶液不变。至试验结束,循环次数近 200 次。

EIS 测试采用 PARSTAT2273 电化学工作站。 试样为工作电极,饱和甘汞电极 (SCE) 为参比电极,铂电极为辅助电极,介质为常温 3.5% NaCl 溶液。测试频率范围 10<sup>-2</sup>~10<sup>5</sup> Hz,振幅为 10 mV, 在开路电位下进行。

采用 TENSOR27 傅立叶变换红外光谱仪对涂 层进行红外光谱 (FTIR) 测试,研究涂层在失效过 程中有机物官能团的变化。采用 Hitachi S4700 型 场发射扫描电子显微镜 (SEM) 观察涂层表面及截 面形貌,用 EDS 进行元素分析。

# 2 结果与讨论

#### 2.1 防污防腐涂层在 3.5% NaCl 溶液中的阻抗

两套防污防腐涂层配套试样在常温 3.5% NaCl 溶液中浸泡 4 年的过程中表面一直保持完好。 EIS 测试结果 (图 1 和图 2)显示,常温浸泡 1520 d 后两种试样的低频阻抗 (|Z|0.01 Hz) 均保持在 1× 10<sup>10</sup> Ω·cm<sup>2</sup> 的数量级,其中 W2 试样的|Z|0.01 Hz 略 高于 W1 试样。从 1525 d 开始对试样进行热循环 加速试验,W1 试样的|Z|0.01 Hz 开始发生明显的波 动,一段时间后 (1680 d) |Z|0.01 Hz 快速下降,1700 d 左右降至 1.0×10<sup>6</sup> Ω·cm<sup>2</sup>,涂层表面可看到若干微 小鼓泡和细小裂纹。W2 试样的稳定性很好,1700 d 阻抗仍然很高 (1.0×10<sup>9</sup> Ω·cm<sup>2</sup>),然后开始逐渐下 降,1730 d 降至 5.0×10<sup>5</sup> Ω·cm<sup>2</sup>,此时涂层表面肉 眼可以观察到若干小鼓泡,但是未见微裂纹。

采用便携式视频数码显微镜 (Anyty 3R-MSV500型) 对试验进行到 1700 d (W1) 和 1730 d (W2) 涂层表面进行形貌观察,结果如图 3 所示。 可以看出,W1 涂层表面有很多微裂纹,W2 的破 坏则以微观孔洞为主。两种防污涂层表面破坏形 貌的不同,可能与所含防污剂有关。W1 面漆中铜 防污剂含量较高,其中氧化亚铜能够造成漆膜柔 韧性差<sup>[10]</sup>,因此在热循环条件下涂层内部会产生 内应力,从而产生裂纹。W2面漆中因为含多硫代 化合物其漆膜的柔韧性较好<sup>[11]</sup>,因此无明显裂 纹;另外,多硫代化合物分子尺寸较大,溶出后 易留下较大孔洞。两种涂层表面均有绿色物质沉积,这是由于防污涂层在盐水中浸泡的过程中, 其中的铜防污剂与渗入涂层中的海水发生反应生成了不溶性的铜盐<sup>[5,12]</sup>。

采用图 4 的等效电路模型对阻抗数据进行拟









图 2 W2 防污防腐涂层试样的交流阻抗谱图

Fig.2 EIS plots of W2 antifouling and anticorrosive coating samples



(a) W1, 1700 d

(b) W2, 1730 d

图 3 W1 和 W2 涂层的表面显微形貌 Fig.3 Micrographs of W1 and W2 coating surface 合。W1 试样浸泡 0~2 d 采用图 4(a) 电路拟合, 3~1687 d (不含 1687 d) 采用图 4(b) 模型拟合, 1687 d 以后采用图 4(c) 电路拟合。W2 试样浸泡 0~8 d 采用图 4(a) 电路模型, 9~1700 d (含 1700 d) 采用图 4(b) 电路模型, 1700 d 后采用图 4(c) 电路 模型。其中,  $R_s$  为溶液电阻,  $Q_c$  为常相位角元 件,  $R_c$  为涂层电阻,  $R_{ct}$  和  $Q_{dl}$  反映涂层中颜料发 生反应的电阻和电容,  $C_{sf}$  和  $R_{sf}$  为后期金属/涂层 界面的双电层电容和电化学反应电阻。 $Q_c$  通常用 来模拟理想的涂层电容行为,通过式(1)可计算得 到涂层电容  $C_c$ ,式中 n 的值也由等效电路拟合解 析得到,当 n 接近 1 时,  $Q_c$  可以简化为电容,当 n=0时,  $Q_c$  简化为纯电阻<sup>[13]</sup>。

将涂层电容  $C_c$  和涂层电阻  $R_c$  分别带入式 (2) 和式 (4) 计算得到涂层吸水率 ( $\varphi$ ) 和孔隙率 (P)。式 (2) 中 $\varphi$  为涂层吸水体积百分率,  $C_t$  为浸 泡 t 时间的涂层电容,  $C_0$  为开始浸泡时 (t=0) 的涂 层电容, 74 为 3.5% NaCl 溶液在 20 °C 的介电常 数。式 (3) 中 d 为涂层厚度,  $\mu$ m; A 为电极面积, cm<sup>2</sup>; k 为电解质的电导率 (25 °C, 3.5% NaCl 的 k为0.01 S·m<sup>-1</sup>)<sup>[13]</sup>。

$$C_c = Q_c^{1/n} \left( R_s^{-1} + R_c^{-1} \right)^{(n-1)/n} \tag{1}$$

$$\varphi = \log(C_{\rm t}/C_0)/\log 74 \tag{2}$$

$$R_{\rm pt} = 100 \, d/Ak \tag{3}$$

$$P = R_{\rm pt}/R_{\rm c} \tag{4}$$

图 5 为 W1 和 W2 涂层体系的吸水率和孔隙 率随试验时间的变化曲线。浸泡初期吸水率随着 时间的延长先有个迅速上升的过程,是由于溶液 中的水和 O2 迅速渗入涂层。逐渐地涂层吸水率变 得缓慢,吸水趋于饱和<sup>[13]</sup>。在对涂层进行热循环 加速试验 (1525 d 开始)一段时间后,温度升高加 速了电解液向内渗透,促进涂层进一步发生溶胀、 降解,因此涂层吸水率再次快速上升,此时涂层 孔隙率也大幅增加,面漆表面出现大量的微孔或 裂纹,涂层屏蔽性能迅速下降。在整个试验过程 中,W2 试样的涂层吸水率和孔隙率均比 W1 试样 的低,说明 W2 涂层体系的整体屏蔽性能更好。



图 4 两种涂层试样在不同试验阶段的阻抗数据等效电路模型









#### 2.2 防污防腐涂层试样表面和截面形貌与成分

图 6(a) 可见, W1 涂层表面有明显的裂纹, 宽度约 20 µm,另外遍布许多小孔洞,但直径很 小, 仅为几个微米。截面 (图 6(b)) 中也显示出在 面漆中不同深度均有微米级的小孔洞。这可能是 由于涂层在浸泡吸水的过程中,可溶性颜料(比如 氧化锌、氧化亚铜等)向涂层外扩散并浸出所导 致[4,14],颜料的松动与释出也会加速水在涂层中的 渗透以及涂层的失效过程。W1 配套的中间漆和底 漆均未受到明显的破坏,仍呈现相对完好的状 态,这说明虽然面漆破坏较严重,但是相对完好 的中间漆和底漆对基体金属还有一定的屏蔽作 用,前面的阻抗测试结果也显示,此时低频阻抗 仍然保持在  $1.0 \times 10^6 \Omega \cdot cm^2$ 。对涂层截面进行 EDS 能谱分析,表1所示为面漆截面的成份结 果,可以看出面漆中Cu质量分数为6.57%,因为 也含有硫氰酸亚铜,因此也检测到 S 元素。对表 面面漆也进行了成份检测,检测到的 Cu 较少 (2.64%), 说明在浸泡过程中, W1 防污漆表层中 的铜防污剂优先向介质溶液中释放,然后里层的 防污剂逐渐向外层扩散和溶解。虽然面漆破坏较 严重,但是底漆中未检测到 Cl 元素,说明相对完 好的中间漆和底漆对介质中的侵蚀性成份仍具有 很好的阻挡作用。

图 7 为 W2 涂层试样的电镜观察结果。图 7(a) 中可以看到,面漆中有许多孔洞,这也是由于可



(a) Surface

(b) Cross-section

图 6 W1 涂层的 SEM 形貌

Fig.6 SEM images of W1 coating



	Table 1         EDS results of cross section for anticouling coating in W1 and W2 coatings									
Element	С	0	S	Fe	Cl	Cu	Si	Zn	Ti	Mg
W1	71.92	14.55	2.45	1.15	2.01	6.57	0.33		0.73	0.29
W2	36.77	16.99	1.75	11.44	13.01			20.03		



(a) Surface

图 7 W2 涂层的 SEM 形貌 Fig.7 SEM images of W2 coating 溶性颜料向涂层外扩散、渗出的结果。但 W2 面 漆中的孔洞比 W1 中的尺寸更大,这与所含的有 机防污剂分子尺寸较大有关。截面(图 7(b))中, 面漆的外层(靠近溶液的部分)孔洞较多,而里层 面漆(靠近中间漆的部分)孔洞很少,说明里层失 效较轻微。W2 的中间漆和底漆也是相对较完好。 EDS 能谱分析显示,中间漆和底漆的成份与 W1 相一致,底漆中也是检测不到 C1,面漆中 Cu 几乎没有(表 1),S 质量分数为1.75%,这是因 为 W2 面漆中防污剂以多硫代化合物为主,氧化 亚铜含量很少,总防污剂含量也较低,试验到此 防污剂可能基本释放完毕。W2 主要也是防污面漆 发生失效,但是面漆里层破坏较轻,因此总体比 W1 的屏蔽性能更好,这与阻抗测试结果相一致。

#### 2.3 防污涂层的红外分析

对试验前以及试验进行到 1200 和 1700 d 的涂 层体系的面漆、中间漆和底漆分别进行红外光谱 测试,结果见图 8 和图 9。主要的官能团及其所 对应的峰位在表 2 列出。W1 在 3.5% NaCl 溶液中 浸泡 1200 和 1700 d 后, 防污漆的 C≡N (2170 cm<sup>-1</sup>)、 C=O (1730 cm<sup>-1</sup>) 和 C−O−C (1018 cm<sup>-1</sup>) 等特征峰 都明显减弱, −OH (3431 cm<sup>-1</sup>) 的特征峰强度增 强,说明由于氢键与羰基等极性基团发生反应从 而使面漆产生水解降解<sup>[17, 19]</sup>,并且试验时间延 长,面漆的降解程度加剧。中间漆的−CH<sub>2</sub> (2925、1510 cm<sup>-1</sup>)、−CH<sub>3</sub> (1382 cm<sup>-1</sup>) 和 C−O−C (1018 cm<sup>-1</sup>)等特征峰强度明显衰减, −OH 的特征 峰升高, −OH 键强度升高和醚键强度下降说明中 间漆也发生了水解降解<sup>[19]</sup>。在 1200 d 的常温浸泡 过程中,中间漆的降解程度不是很大,经过热循 环试验后,降解程度明显。在底漆的峰位中,发 生明显变化的为 C−O−C 峰强度的减弱和 −OH 峰强度的升高,说明底漆也发生了一定程度 的水解降解。

W2 试样在 3.5% NaCl 溶液中浸泡 1200 d 后,防污漆的-CH<sub>2</sub> 伸缩振动峰 (2925 cm<sup>-1</sup>) 和 -CH<sub>3</sub> 弯曲振动峰 (1380 cm<sup>-1</sup>) 强度发生衰减,说 明 W2 防污涂层发生了一定程度的降解;试验 1700 d 后, -OH 峰 (3431 cm<sup>-1</sup>) 强度升高,





Fig.8 Infrared spectra of W1 coating in 3.5% NaCl for different time



图 9 W2 涂层在 3.5% NaCl 溶液中浸泡不同时间的红外谱图

Fig.9 Infrared spectra of W2 coating in 3.5% NaCl for different time

	Table 2 IR band assignments for	IR band assignments for the primer, intermediate and topcoat paints <sup>[1+20]</sup>						
Wave number / $cm^{-1}$	Assignment	Wave number / cm <sup>-1</sup>	Assignment					
3437	Hydroxyl (O—H)	1510	Phenyl groups					
2925	Methylene(-CH <sub>2</sub> )	1463	-CH2 bending vibration					
2854	Methylene(-CH <sub>2</sub> )	1396	-CH <sub>3</sub> bending vibration					
2171	C≡N	1238	Etheric band (C—O—C)					
1730	C=O in esters	1170	C—O in ester					
1638	C=O in amides	1018	Etheric band (C—O—C)					

表 2 底漆、中间漆和面漆的红外特征峰及其峰位[14-20]

C=O(1730 cm<sup>-1</sup>)、一CH<sub>3</sub>(1380 cm<sup>-1</sup>)、C一O一C (1238 cm<sup>-1</sup>)和C-O(1170 cm<sup>-1</sup>)等峰位强度都进一 步明显下降,说明此时面漆发生严重降解,这与 EIS 阻抗结果相一致。中间漆在经过 1200 d 时 C-O-C峰(1238 cm<sup>-1</sup>、1018 cm<sup>-1</sup>)和一CH<sub>3</sub>峰 (1396 cm<sup>-1</sup>)强度略有降低,一OH峰(3431 cm<sup>-1</sup>)强 度略有升高,其它峰位强度与浸泡前的变化不 大,说明水解程度较小;试验 1700 d 后,基本所 有峰位都发生明显变化,说明涂层发生明显降 解。底漆中-CH<sub>3</sub>弯曲振动峰和 C-O-C 特征峰 强度略微衰减,一OH峰略微升高,其它峰位未表 现出明显变化,说明 W2 底漆的降解程度较低。 红外的结果与 EIS 和电镜结果相吻合。

# 3 结 论

(1)两种含氧化亚铜与有机防污剂的防污涂层与中间漆和底漆构成的防污防腐涂层配套体系在 3.5% NaCl 溶液中浸泡 4 年后,低频阻抗值仍然很高,对基体仍具有良好的保护性能。

(2) 在浸泡过程中,伴随着涂层树脂的水解降 解,面漆中的可溶性颜料与防污剂逐渐向介质中 扩散和溶解,使面漆产生大量的微观孔洞,使防 污面漆的屏蔽性能下降。

(3) 热循环试验促进了溶液向涂层中的扩散、 防污剂的溶解渗出以及涂层的水解降解,其中, 铜防污剂含量高的 W1 防污面漆的柔韧性较差, 在热循环作用下易产生微裂纹,降低了涂层配套 体系对基体的屏蔽效果;而添加多硫代合物的 W2 面漆柔韧性好,具有较好的耐热循环能力,整 个涂层配套体系对基体的屏蔽作用降低缓慢。

# 参考文献

 LIU C, MA C F, XIE Q Y, et al. Self-repairing silicone coatings for marine anti-biofouling[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2017(5): 15855-15861.

- [2] CHAMBERS L D, STOKES K R, WALSH F C, et al. Modern approaches to marine antifouling coatings[J]. Surface & Coatings Technology, 2006, 201(6): 3642-3652.
- [3] FU Y, DU H, CHEN Z J, et al. Preparation and performance of new antifouling resins containing BIT group[J]. Journal of Adhesion Science and Technology, 2019, 33(2): 93-109.
- [4] BETTY M R, CIRIMINNA R, BRIGHT F V, et al. Environmentally benign sol-gel antifouling and foul-releasing coatings[J]. Accounts of Chemical Research, 2014, 47(2): 678-687.
- [5] 于雪艳, 王科, 陈正涛, 等. 防污涂料中氧化亚铜的渗出速 率及降解行为研究[J]. 涂料工业, 2012, 42(7): 45-52. YU X Y, WANG K, CHEN Z T, et al. Research on leaching rate & degradation behavior of Cu<sub>2</sub>O contained in antifouling paints[J]. Paint & Coatings Industry, 2012, 42(7): 45-52 (in Chinese).
- [6] KIIL S, JOHANSEN K D. Characterization of pigmentleached antifouling coatings using BET surface area measurements and mercury porosimetry[J]. Progress in Organic Coatings, 2007, 60(3): 238-247.
- [7] OLSEN S M, PEDERSEN L T, HERMANN M H, et al. Inorganic precursor peroxides for antifouling coatings[J]. Journal of Coatings Technology and Research, 2009, 6(2): 187-199.
- [8] YEBRA D M, KIIL S, WEINELL C E, et al. Dissolution rate measurements of sea water soluble pigments for antifouling paint: ZnO[J]. Progress in Organic Coatings, 2006, 56(4): 327-337.
- [9] VALKIRS A O, SELIGMAN P F, HASLBECK E, et al. Measurement of copper release rates from antifouling paint under laboratory and in situ conditions: implications for loading estimation to marine water bodies[J]. Marine Pollution Bulletin, 2003, 46(6): 763-779.
- [10] 董磊,于良民,姜晓辉,等.氧化亚铜的疏水改性及其对防 污涂料性能的影响[J].中国腐蚀与防护学报,2008,28(1):
   20-24.

DONG L, YU L M, JIANG X H, et al. Lipophilicity modific-

ation of Cu<sub>2</sub>O and its influence on properties of antifouling paints[J]. Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection, 2008, 28(1): 20-24.

- [11] 于良民,姜晓辉,董磊,等.异噻唑啉酮类化合物及其在海 洋防污涂料中的应用[J]. 涂料工业, 2004, 34(5): 43-47.
  YULM, JIANGXH, DONGL, et al. Isothiazolinones coumpounds and its application in marine antifouling paint[J].
  Paint & Coatings Industry, 2004, 34(5): 43-47.
- [12] CHAMP M A. A review of organotin regulatory strategies, pending actions, related costs and benefits[J]. The Science of the Total Environment, 2000, 258(1-2): 21-71.
- [13] ZHOU Q X, WANG Y C. Comparisons of clear coating degradation in NaCl solution and pure water[J]. Progress in Organic Coatings, 2013, 76(11): 1674-1682.
- [14] TIAN W L, MENG F D, LI Y, et al. The failure behaviour of a commercial highly pigmented epoxy coating under marine alternating hydrostatic pressure[J]. Progress in Organic Coatings, 2015, 82: 101-112.
- [15] AMMAR S, RAMESH K, AZMAN N A N, et al. Comparison studies on the anticorrosion and overall performance of solvent/water based epoxy-copper reinforced composite coat-

ings[J]. Materials Express, 2016, 6(5): 403-413.

- [16] SAMUI A B, CHAVAN J G, HANDE V R. Study on film forming organo-copper polymer[J]. Progress in Organic Coatings, 2006, 57(4): 301-306.
- [17] PERRIN F X, MERLATTI C, MARGAILLAN A. Degradation study of polymer coating: improvement in coating weatherability testing and coating failure prediction[J]. Progress in Organic Coatings, 2009, 64(4): 466-473.
- [18] KARADENIZ K, ÇALIKOGLU Y, SEN M Y. A novel polyurethanes from epoxidized soybean oil synthesized by ring opening with bifunctional compounds[J]. Polymer Bulletin, 2017, 74(7): 2819-2839.
- [19] MATIN E, ATTAR M M, RAMEZANZADEH B. Investigation of corrosion protection properties of an epoxy nanocomposite loaded with polysiloxane surface modified nanosilica particles on the steel substrate[J]. Progress in Organic Coatings, 2015, 78: 395-403.
- [20] PERRIN F X, IRIGOYEN M, ARAGON E, et al. Evaluation of accelerated weathering tests for three paint systems: a comparative study of their aging behaviour[J]. Polymer Degradation and Stability, 2001, 72(1): 115-124.