

## 功能材料

## 丙烯酸硅烷酯柔性自抛光防污涂料制备及性能

于雪艳, 王效军, 陈正涛, 康思波, 张华庆,  
刘术辉, 丛巍巍, 张凯, 桂泰江

(海洋化工研究院有限公司 海洋涂料国家重点实验室, 山东 青岛 266071)

**摘要:** 以甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸丁酯、丙烯酸异辛酯、丙烯酸甲氧基乙酯、丙烯酸三异丙基硅酯为单体, 制备了丙烯酸硅烷酯基体树脂, 将其与韧性树脂(液态聚丁二烯)共同作为成膜共混树脂, 并以  $\text{Cu}_2\text{O}$  作为主要防污剂组分、吡啶硫酮铜(CuPT)和代森锌(Zineb)为辅助有机防污剂组分, 配制了柔性自抛光防污涂料。对丙烯酸硅烷酯基体树脂进行了 FTIR 表征和玻璃化转变温度( $T_g$ )测定, 对成膜共混树脂进行了 SEM 测试, 对柔性自抛光防污涂料进行了柔韧性、附着力、吸水率和防污性能测试。结果表明, 丙烯酸硅烷酯基体树脂的  $T_g = -20.54$  °C 时, 具有较好的物理机械性能; 韧性树脂可以作为外增塑手段增加丙烯酸硅烷酯基体树脂的柔韧性, 当  $m(\text{丙烯酸硅烷酯基体树脂}) : m(\text{韧性树脂}) = 7 : 3$  时, 成膜共混树脂的相容性最好; 柔性自抛光防污涂料柔韧性为 1 级, 在弹性体基材表面附着力达到 4.0 MPa; 经过 60 d 测试, 吸水率为 1.1%~1.2%; 浅海浸泡挂板 36 个月显示出明显的防污效果。

**关键词:** 丙烯酸硅烷酯树脂; 柔性防污涂料; 增塑剂; 韧性树脂; 海洋; 功能材料

中图分类号: TQ637.2 文献标识码: A 文章编号: 1003-5214(2024)05-1030-06

Preparation and properties of flexible silyl ester acrylate  
self-polishing antifouling coatingYU Xueyan, WANG Xiaojun, CHEN Zhengtao, KANG Sibao, ZHANG Huaqing,  
LIU Shuhui, CONG Weiwei, ZHANG Kai, GUI Taijiang

(State Key Laboratory of Marine Coatings, Marine Chemical Research Institute Co., Ltd., Qingdao 266071, Shandong, China)

**Abstract:** Silyl ester acrylate matrix resin, prepared from monomers of methyl methacrylate, butyl acrylate, isooctyl acrylate, methoxyethyl acrylate and triisopropyl siliclyl acrylate, were combined with ductile resin as film-forming blend resin to obtain a flexible self-polishing antifouling coating with  $\text{Cu}_2\text{O}$  as main antifouling agent, copper pyrithione (CuPT) and zinc (Zineb) as auxiliary organic antifouling agent. The silyl ester acrylate matrix resin was characterized by FTIR and tested for its glass transition temperature ( $T_g$ ). The film-forming blend resin was analyzed by SEM, followed by evaluation on the flexible self-polishing anti-fouling coating for its flexibility, adhesion, water absorption and anti-fouling properties. The results showed that the silyl ester acrylate matrix resin with a  $T_g$  of  $-20.54$  °C had good physical and mechanical properties, while the addition of ductile resin as external plasticizer increased the flexibility of the matrix resin. The blended resin with  $m(\text{silyl ester acrylate resin}) : m(\text{ductile resin}) = 7 : 3$  displayed the best compatibility. The flexible self-polishing antifouling coating showed grade 1 in flexibility, and the adhesion force of 4.0 MPa on the surface of elastomer substrate. Moreover, the coating exhibited a water absorption of 1.1%~1.2% after 60 d of testing, and significant antifouling effect in the 36-month shallow water immersion test.

**Key words:** silyl ester acrylate resin; flexible antifouling coating; plasticizer; ductile resin; marine; functional materials

收稿日期: 2023-06-08; 定用日期: 2023-08-28; DOI: 10.13550/j.jxhg.20230461

基金项目: NSFC-山东联合基金项目(U2006219); 国防基础科研项目(JCKY2021513B001)

作者简介: 于雪艳(1979—), 女, 硕士, 教授级高级工程师, E-mail: 99hyxy@163.com。

海洋为人类提供丰富资源的同时, 也带来了严重的腐蚀问题。海洋设施长期处于海水中, 面临的一个突出问题就是表面易生长海洋污损生物, 尤其是在南海海域, 海生物生长旺季长, 并且生长旺盛, 严重影响设施设备的表面光洁性<sup>[1-4]</sup>。弹性体基材设施设备也不例外, 并且由于弹性基材频繁处于海水交变压力下, 其形变量增大, 增加了表面防污涂层的匹配难度。

目前, 国际上主流的防污技术为无锡自抛光型防污涂料技术, 成膜物质选用丙烯酸系可水解共聚物, 在丙烯酸树脂主链上接枝含铜、锌和硅等非锡的侧链, 合成丙烯酸铜、丙烯酸锌和丙烯酸硅烷酯树脂<sup>[5-6]</sup>。这类涂料本身不溶于水, 而丙烯酸聚合物在海水中水解或离子交换后形成钠盐和亲水基团, 防污剂随侧链在水流中的脱落而不断渗出, 起到防污作用<sup>[7]</sup>; 当海水中亲水基团含量达到一定值后, 这层树脂便在海水的冲刷作用下脱落后露出新的树脂表面, 达到自抛光的效果。由于这类树脂的支链没有防污性能或防污性能较小, 通常需在涂料中加入氧化亚铜和吡啶硫酮铜等防污剂来达到防污的目的。但无锡自抛光型防污涂料绝大多数应用在钢结构等金属基材表面<sup>[8-9]</sup>。由于基材弹性匹配和基材表面极性等问题, 将应用在钢结构基材表面的防污涂层直接应用在弹性体基材表面是不合适的, 需要针对弹性体基材情况进行涂层韧性匹配等性能改进。

本文根据海洋设施弹性体基材实际需求, 拟合成具有自抛光性能的柔性丙烯酸硅烷酯基体树脂, 通过加入低分子量韧性树脂(液态聚丁二烯)外增塑手段增加基体树脂的柔韧性, 采用丙烯酸硅烷酯树脂和韧性树脂混合作为成膜树脂, 以氧化亚铜为主防污剂, 复配有机防污剂的防污剂体系, 制备柔性自抛光防污涂料。以期满足弹性体基材表面对污损防护的需求。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂及仪器

二甲苯、甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸丁酯、丙烯酸异辛酯、丙烯酸甲氧基乙酯、过氧化苯甲酰、偶氮二异丁腈, 化学纯, 天津市大茂化学试剂厂; 丙烯酸三异丙基硅酯, 化学纯, 上海麦克林生化科技股份有限公司; 抗沉降剂 D229, 德谦化学有限公司; 氧化亚铜, 工业级, 泰兴冶炼厂有限公司; 吡啶硫酮铜、吡啶硫酮铜, 工业级, 龙沙(Lonza)生物技术有限公司; 沉淀硫酸钡、超细滑石粉, 工业级, 山东省平度滑石矿业有限公司; 氧化铁红, 工业级, 上海一品颜料有限公司; 氧化锌, 工业级, 青岛纳卡森锌业科技有限公司; 液态聚丁二烯〔数均相对

分子质量( $M_n$ )=3000〕、羟基封端聚丁二烯( $M_n=2900$ )、甲基封端聚丁二烯( $M_n=3000$ ), 工业级, 上海赢创特种化学有限公司。

BS323 电子天平、TGA/DSC1 热失重仪, 瑞士 METTLER TOLEDO 公司; JDF-400 型涂料快速分散搅拌多用机, 重庆化工机械厂; TM3030Plus 场发射扫描电子显微镜, 日本 Hitachi 公司; QTB 柔韧性测定仪, 天津市材料试验机厂; posiTest AT-A 拉拔仪, 美国 DeFelsko 公司; iN10 型傅里叶变换红外光谱仪, 赛默飞世尔科技(中国)有限公司。

### 1.2 丙烯酸硅烷酯基体树脂的制备

在带有搅拌装置、回流冷凝装置、滴加泵装置和温度计的四口圆底反应瓶中, 按设计用量加入二甲苯溶剂 200 g, 升温至 100 °C, 将所有单体(甲基丙烯酸甲酯 28 g、丙烯酸丁酯 40 g、丙烯酸异辛酯 52 g、丙烯酸甲氧基乙酯 20 g、丙烯酸三异丙基硅酯 60 g)和偶氮二异丁腈 2.0 g 混合均匀, 滴加到反应瓶中, 于 3.0~3.5 h 内滴加完毕, 保持反应温度 100 °C, 0.5 h 内补滴加完引发剂过氧化苯甲酰 1.0 g, 保持 100 °C 反应 2.5 h, 降温至 50 °C 以下, 放出聚合物, 制备得到 380.0 g 无色、透明、黏稠状的丙烯酸硅烷酯基体树脂, 平行实验 3 次得到的样品标记为 Si-1、Si-2、Si-3。

### 1.3 柔性自抛光防污涂料的配制

采用自合成的丙烯酸硅烷酯基体树脂和韧性树脂共同作为成膜树脂配制柔性自抛光海洋防污涂料。设计二者复配质量比为 7:0、7:1.5、7:3、7:7、0:7, 通过形貌表征、柔韧性测试、附着力测试、防污性能等确定二者最佳配比。复配防污剂体系使用无机的氧化亚铜( $Cu_2O$ )作为主要防污剂组分, 并添加有机防污剂作为辅助防污剂组分。测试并调整颜料与基料的比例、防污剂的复配类型和比例。通过浅海浸泡挂板实验验证筛选, 确定柔性防污涂料的辅助有机防污剂为吡啶硫酮铜(CuPT)和代森锌(Zineb), 基本组成如表 1 所示。

表 1 柔性自抛光防污涂料的配方  
Table 1 Basic formulation of flexible antifouling paint

成分	质量分数/%
丙烯酸硅烷酯基体树脂	20~28
韧性树脂(液态聚丁二烯)	5~12
氧化亚铜	35~42
辅助有机防污剂(吡啶硫酮铜、吡啶硫酮锌)	2~9
颜料和填料(氧化铁红、沉淀硫酸钡、氧化锌)	1~15
助剂(D229)	1~6
溶剂(二甲苯)	10~20

注: 防污涂料配方总质量分数为 100%。

## 1.4 表征

丙烯酸硅烷酯基体树脂的 FTIR 采用衰减全反射 (ATR) 模式测定, 波数范围是 4000~600  $\text{cm}^{-1}$ , 扫描次数为 32, 分辨率 4  $\text{cm}^{-1}$ 。复合树脂的微观形貌采用场发射扫描电子显微镜测定, 电压为 10 kV, 样品表面作喷铂处理。丙烯酸硅烷酯基体树脂的玻璃化转变温度 ( $T_g$ ) 采用热失重仪测定, 取 10 mg 树脂, 选择铝盘, 压好, 样品尽量薄的覆盖样品底部。

## 1.5 性能测试

防污涂层吸水率测定: 参照 HG/T 3344—2012 《漆膜吸水率测定法》进行。每个漆样制备平行样板 3 份, 1~3#样板为 A 漆样制备, 4~6#为 B 漆样制备, 7~9#为 C 漆样制备。A、B、C 漆样组成参见表 2, 区别为氧化亚铜、颜料和溶剂用量稍有不同。对比样品采用国外公司 (Juton) 同类型样品, 制备平行样板 2 份 (S1、S2)。分别测定 60 d 吸水率 ( $A_{60}$ , % )。

表 2 A、B、C 柔性防污涂料组成  
Table 2 Formulation of flexible antifouling paint A, B, C

组成	质量分数/%		
	A 漆样	B 漆样	C 漆样
丙烯酸硅烷酯基体树脂	26	26	26
韧性树脂	11	11	11
氧化亚铜	35	38	42
辅助有机防污剂	7	7	7
颜料和填料	7	6	2
助剂	2	2	2
溶剂	12	10	10

柔韧性测试: 参照 GB/T 1731—2020 《漆膜、腻子膜柔韧性测定法》, 在恒温 [(23±2) °C]、恒湿 (50%±5%) 条件下进行测试, 样板制备完毕, 先在恒温、恒湿条件下养护 16 h。测试时将涂装 C 漆样的马口铁板在不同直径的轴棒上弯曲, 以其弯曲后不引起漆膜破坏的最小轴棒的直径 ( $D$ , mm) 来表示。

涂层附着性能测试: 参照 GB/T 5210—2006 《色漆和清漆拉开法附着力测试》进行 C 漆样样板的制备、实验程序的实施和附着力测试。

浅海静态挂板测试: 参照 GB/T 5370—2007 《防污漆模板浅水浸没试验方法》, 将涂装 C 漆样的样板固定于框架中, 浸泡在实验浮筏的指定海域, 定期查看样板表面的污损附着情况。

## 2 结果与讨论

### 2.1 FT IR 分析

图 1 为丙烯酸硅烷酯基体树脂包含的 a~d 4 个结构单元。软单体和硬单体的加入用以调节树脂的物理机械性能, 使最终制备的树脂成膜性能达到实际使用需求; 功能性单体的使用可确保基体树脂初期的水解性能; 丙烯酸硅烷水解单体 (丙烯酸硅烷类化合物) 的直接影响丙烯酸硅烷酯基体树脂的水解反应速率, 从而影响制备的防污涂层防污剂的渗出速率, 而丙烯酸硅烷酯基体树脂的水解反应稳定性会影响防污剂的持续释放性: 树脂的水解速率快, 防污剂释放快会造成防污剂浪费, 达不到长效防污效果; 树脂的水解速率慢, 防污剂释放慢, 达不到防止污损生物附着的浓度, 同样达不到防污效果。因此, 防污涂料必须保证核心基体树脂结构上的稳定性及树脂合适的水解速率。

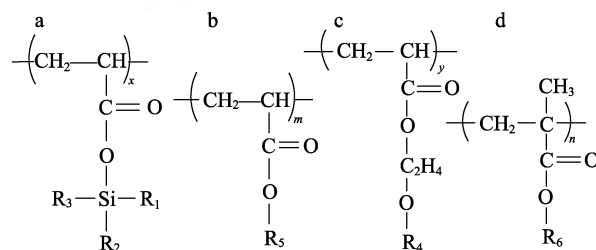


图 1 丙烯酸硅氧烷基体树脂的结构单元  
其中,  $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$  为异丙基;  $R_4$  和  $R_6$  为甲基;  $R_5$  为正丁基或异辛基

图 1 丙烯酸硅氧烷基体树脂的结构单元

Fig. 1 Structural unit of silyl ester acrylate matrix resin

图 2 是丙烯酸硅烷酯基体树脂 (Si-1、Si-2、Si-3) 和国外公司 (Sigma) 同类型树脂样品 (对比样) 的 FTIR 谱图。

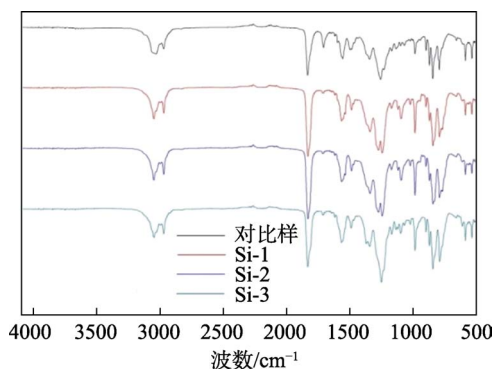


图 2 丙烯酸硅烷酯基体树脂的 FTIR 谱图

Fig. 2 FTIR spectra of silyl ester acrylate resins

由图 2 可知, 在 1680~1620  $\text{cm}^{-1}$  处无 C=C 键的吸收峰, 3040~3010  $\text{cm}^{-1}$  处无 C=C 上的 C—H 吸收峰, 说明原料单体中的不饱和碳碳双键已经参与

反应。并且, 在  $1732\text{ cm}^{-1}$  处出现  $\text{C}=\text{O}$  键的吸收峰,  $2893\text{ cm}^{-1}$  处出现  $\text{C}-\text{H}$  键的吸收峰,  $2950\text{ cm}^{-1}$  处出现  $-\text{CH}_3$  伸缩振动吸收峰,  $2868\text{ cm}^{-1}$  处出现  $-\text{CH}_2$  伸缩振动吸收峰,  $1464$  和  $1385\text{ cm}^{-1}$  处出现  $-\text{CH}_3$  和  $-\text{CH}_2$  的变形振动峰,  $883\text{ cm}^{-1}$  处出现  $-\text{Si}-\text{O}-$  吸收峰, 说明丙烯酸酯参加了共聚反应; 上述结果表明, 丙烯酸各种酯类单体按照设计进行了自由基聚合反应, 合成了丙烯酸硅烷酯基体树脂。

## 2.2 玻璃化转变温度分析

共聚物的  $T_g$  处在参加共聚单体均聚物的  $T_g$  中间, 聚合物的  $T_g$  决定着其使用性能<sup>[10-11]</sup>。共聚物的  $T_g$  近似值计算见式 (1)。

$$\frac{1}{T_g} = \frac{w_1}{t_{g1}} + \frac{w_2}{t_{g2}} + \frac{w_3}{t_{g3}} + \dots \quad (1)$$

式中:  $T_g$  是共聚物的玻璃化转变温度,  $^{\circ}\text{C}$ ;  $w_1$ 、 $w_2$ 、 $w_3$ ……是参与共聚合单体 1、2、3……的质量分数<sup>[7-8]</sup>, %;  $t_{g1}$ 、 $t_{g2}$ 、 $t_{g3}$ ……是参与共聚合单体 1、2、3……的各自均聚物的玻璃化转变温度<sup>[10-11]</sup>,  $^{\circ}\text{C}$ 。

针对弹性体基材特殊性, 要求基体树脂需要具备良好的柔韧性, 也就是需要基体树脂具有较低的  $T_g$ , 以适应基材的延展性, 在确保丙烯酸硅烷酯基体树脂水解性能不变的条件下, 通过增加调控软单体的配比进行树脂的内增塑, 合成丙烯酸硅烷酯基体树脂, 并测定其  $T_g$ , 结果见图 3。

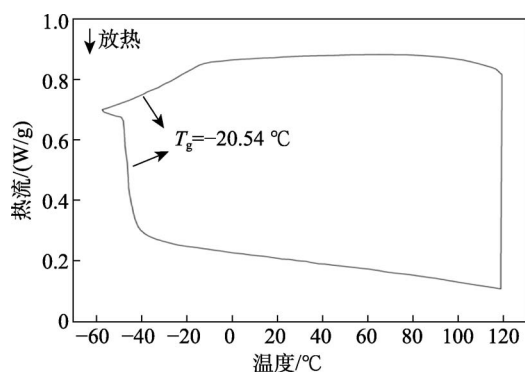


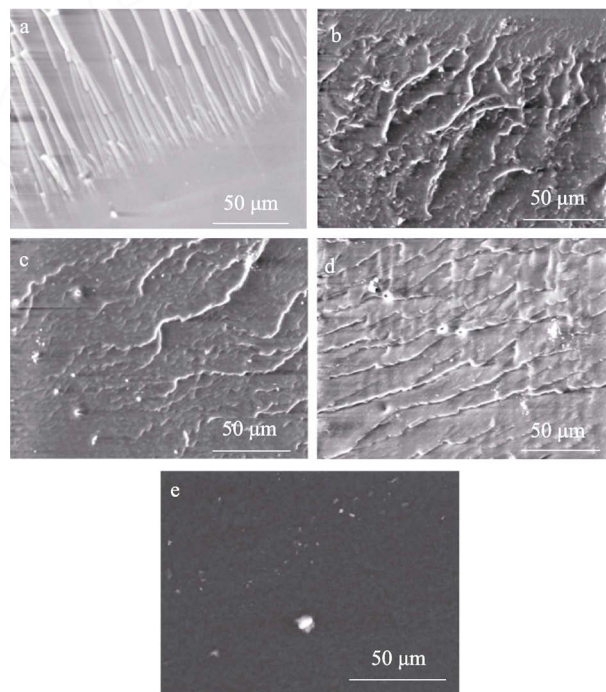
图 3 丙烯酸硅烷酯基体树脂的  $T_g$   
Fig. 3  $T_g$  of silyl ester acrylate matrix resin

丙烯酸硅烷酯基体树脂  $T_g$  太高, 制备成的防污涂料漆膜太脆, 柔韧性达不到使用需求; 丙烯酸硅烷酯基体树脂的  $T_g$  太低, 制备成的防污涂料漆膜太软, 虽然柔韧性可大幅度提高, 但涂层的机械性能太低。从漆膜柔韧性、附着力等物理机械性能以及防污涂料实海挂板防污效果综合考虑, 确定了丙烯酸硅烷酯基体树脂的  $T_g$  为  $-20.54\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

## 2.3 丙烯酸硅烷酯基体树脂与韧性树脂的复配

增加树脂软单体配比进行内增塑同时, 将丙烯酸硅烷酯基体树脂与低分子量韧性树脂进行复配 (两种树脂混合, 不加入其他物料), 采用外增塑手

段进一步增加基体树脂的柔韧性, 调节两者的相容性, 在避免影响树脂水解行为的前提下, 显著提升防污涂层的柔韧性, 同时提高与弹性体基材的附着强度。将树脂在液氮中浸泡脆断后取出, 使用 SEM 观察断裂面, 可直接观察树脂的韧性性能, 结果见图 4。



a—7 : 0; b—7 : 1.5; c—7 : 3; d—7 : 7; e—0 : 7

图 4 不同  $m$ (丙烯酸硅烷酯基体树脂) :  $m$ (韧性树脂) 共混树脂的 SEM 图

Fig. 4 SEM images of mixed resins with different  $m$ (silyl ester acrylate matrix resin) :  $m$ (ductile resin)

由图 4a 可见, 单一丙烯酸硅烷酯基体树脂在液氮中呈现脆性断裂; 由图 4b~d 可见, 随着韧性树脂的加入, 韧性断裂特征越来越明显, 断裂面开始变得粗糙, 当  $m$ (丙烯酸硅烷酯基体树脂) :  $m$ (韧性树脂) = 7 : 3 时 (图 4c), 共混树脂的断裂面较为平滑。随着增韧树脂占比继续增大, 断裂面粗糙度进一步增加 (图 4d)。这是因为在低温下, 所有的分子链都被冻结, 此时共混树脂断裂处的界面是作为缺陷存在的。当  $m$ (丙烯酸硅烷酯基体树脂) :  $m$ (韧性树脂) = 7 : 3 时, 断裂面较光滑, 断纹较少, 此时共混树脂的缺陷相对其他配比最小, 说明树脂相容性最好。图 4e 为单一的韧性树脂在液氮中呈现均一断裂, 断裂面均匀无缺陷。因此, 后续防污涂层配方中  $m$ (丙烯酸硅烷酯基体树脂) :  $m$ (韧性树脂) = 26 : 11 接近于 7 : 3。

## 2.4 柔性自抛光防污涂料的性能分析

### 2.4.1 防污涂层的吸水率

防污涂层的吸水率可间接反映出涂层的水解速率, 可快速判断出涂料配方的水解速率, 结合实海挂板防污性能, 加快防污涂料配方的筛选。按 1.5

节测试防污涂层的吸水率,测试过程示意图见图 5,测试结果见表 3。由测试结果看出,本文研制防污涂层的吸水率(1.1%~1.2%)与国外公司防污涂层的吸水率接近。表明本文研制的防污涂层吸水率在合理范围内。



图 5 防污涂层吸水率测试示意图

Fig. 5 Schematic diagram of water absorption test of antifouling coating

表 3 防污涂层吸水率测试结果

Table 3 Result of water absorption test of antifouling coating

	样板编号										
	S1	S2	1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#	8#	9#
$A_{60}/\%$	1.3	1.3	1.2	1.2	1.1	1.2	1.1	1.2	1.2	1.2	1.1

#### 2.4.2 防污涂层的柔韧性

图 6 是防污涂层在柔韧性测试的前后图片。经测试防污涂料漆膜柔韧性为 1 级(轴棒直径为 1 mm)。

漆膜随底材一起变形而不发生损坏的能力,称为柔韧性,涂料的柔韧性与所用树脂种类、相对分子质量、涂料颜基比等有关,也与涂层变形的速度和时间有关。评判涂层性能的重要指标之一是漆膜的柔韧性,对涂层类型的选择和应用具有重要的指导和参考意义<sup>[12-13]</sup>。从图 6 可见,测试后漆膜表面无裂纹、无网纹、无剥落现象,表明该防污涂层具有良好的柔韧性。

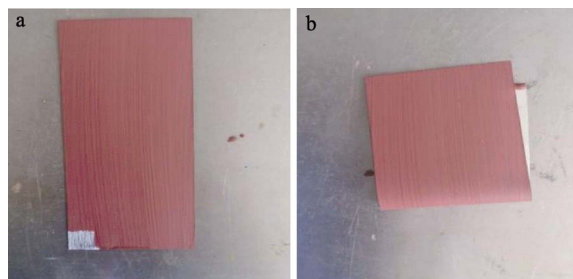


图 6 防污涂层柔韧性测试前(a)、后(b)照片

Fig. 6 Photos of antifouling coating before (a) and after (b) flexibility test

#### 2.4.3 防污涂层的附着力

防污涂料与弹性体基材附着力测试如图 7 所示。测试结果发现,涂层多为界面破坏,少量内聚破坏,说明涂层强度略大于界面结合强度,经测试防污涂层与基材附着力达到 4.0 MPa,可满足实际使用要求。

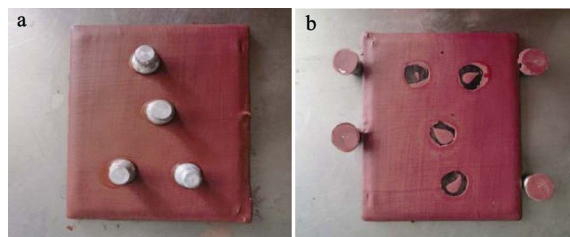


图 7 防污涂层结合力测试前(a)、后(b)照片

Fig. 7 Photos of antifouling coating before (a) and after (b) adhesion test

#### 2.4.4 防污涂料浅海的防污性能

青岛海域浸泡样板 12、24 和 36 个月防污效果如图 8 所示。样板 1 和 2 为本文研制的柔性防污涂料在弹性体基材表面涂刷平行样,样板 3 是没有涂装防污涂层的空白对比弹性体基材。经过 36 个月实际海上浸泡样板验证,样板 1、2 防污涂层表面没有污损海生物附着,表明防污作用良好。样板 3 表面已附满污损海生物。



a、b—0 个月; c、d—12 个月; e、f—24 个月; g、h—36 个月

图 8 不同时间样板青岛静态实海浸泡测试照片

Fig. 8 Photos of static solid immersion test of samples in Qingdao sea at different times

### 3 结论

本文合成了具有自抛光性能的柔性丙烯酸硅烷酯基体树脂,采用加入低相对分子质量韧性树脂的

外增塑手段进一步增加树脂的柔韧性, 通过实验确定了两者加入比例, 从而保证基体树脂的柔韧性。采用该基体树脂和国际上得到环保认可的防污剂(吡啶硫酮铜和吡啶硫酮锌)制备防污涂料, 并对防污涂料的性能进行了测试。结论如下:

(1) 从漆膜的物理机械性能以及防污涂料防污效果综合考虑, 选定丙烯酸硅烷酯基体树脂的  $T_g$  为  $-20.54\text{ }^\circ\text{C}$ 。

(2)  $m$ (丙烯酸硅烷酯基体树脂):  $m$ (韧性树脂)=7:3 时, SEM 观察到树脂断裂面较光滑, 此时共混树脂的缺陷相对其他配比最小, 树脂相容性最好。

(3) 柔性自抛光防污涂料柔韧性达到 1 级, 经过 60 d 测试, 涂层吸水率在 1.1%~1.2%。

(4) 柔性自抛光防污涂料, 在弹性体基材表面经过 36 个月实海挂板验证, 防污涂层表面没有明显附着海生物。

由此得出, 本文研制的柔性自抛光防污涂料具有良好的防污性能, 可满足弹性体基材水下表面海洋污损防护需求。

#### 参考文献:

- [1] SUN B K (孙宝库), FAN H S (范会生), PAN X L (潘学龙), *et al.* Development of copper-free self-polishing anti-fouling paints by using acrylate resin[J]. *Surface Technology (表面技术)*, 2022, 51(1): 280-286.
- [2] WANG X J (王效军), YU X Y (于雪艳), CONG W W (丛巍巍), *et al.* Current research on tin-free self-polishing antifouling coatings[J]. *China Coatings (中国涂料)*, 2021, 36(6): 1-4.
- [3] YANG H F (杨海峰), ZHANG P (张苹), GE T (葛婷), *et al.* Study on performance of marine antifouling coating with controlled release technology of benzoisothiazolinone[J]. *Chemical Management (化工管理)*, 2018, 5: 145-146.
- [4] GUO J (郭静), LIU C H (刘春花), ZHANG F (张帆), *et al.* Research progress of environment-friendly antifouling coatings for ships[J]. *Corrosion Science and Protection Technology (腐蚀科学与防护技术)*, 2016, 28(4): 374-378.
- [5] HELLIO C, YEBRA D. *Advances in marine antifouling coatings and technologies*[M]. Sawston: Woodhead Publishing in Materials, 2009.
- [6] KIIL S, WEINELL C E, PEDERSEN M S, *et al.* Analysis of self-polishing antifouling paints using rotary experiments and mathematical modeling[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2001, 40(18): 3906-3920.
- [7] DU F F (杜飞飞), WANG J H (王佳华), YAO W L (姚唯亮). Overview of anti-fouling coatings[J]. *Shanghai Coatings (上海涂料)*, 2012, 50(2): 31-37.
- [8] YE Z J (叶章基), CHEN S S (陈珊珊), WU K (吴堃), *et al.* Development of self-polishing antifouling coating based on main chain degradable silyl acrylate polymers[J]. *Paint & Coatings Industry (涂料工业)*, 2018, 48(7): 25-32, 61.
- [9] LI C G (李春光). Development of self-polishing antifouling paints based on silicone acrylate copolymer[J]. *Surface Technology (表面技术)*, 2017, 46(12): 6-10.
- [10] PENG H Y (彭洪阳), XU L H (徐丽慧), ZHAO Y P (赵亚萍), *et al.* Preparation and characterization of aqueous monodisperse nano-SiO<sub>2</sub>/fluorine-containing polymer hybrid emulsion[J]. *New Chemical Materials (化工新型材料)*, 2010, 38(9): 103-105, 127.
- [11] JIANG Y (姜元). Synthesis of polyvinylidene fluoride composite latex and its application in waterborne coatings[D]. Tianjin: Hebei University of Technology (河北工业大学), 2020.
- [12] HE J H (何金花). Study on ultraviolet curing anticorrosive coating[D]. Zhenjiang: Jiangsu University of Science and Technology (江苏科技大学), 2008.
- [13] JIANG Z P (江泽鹏). Preparation and properties study of polytetrafluoroethylene composite coating modified by inorganic ceramic particles[D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology (北京化工大学), 2009.
- [20] SIMIC M D, SAVIC B G, OGNJANOVIC M R, *et al.* Degradation of bisphenol A on SnO<sub>2</sub>-MWCNT electrode using electrochemical oxidation[J]. *Journal of Water Process Engineering*, 2023, 51: 103416.
- [21] JI L D, CHENG Q, WU K B, *et al.* Cu-BTC frameworks-based electrochemical sensing platform for rapid and simple determination of sunset yellow and tartrazine[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2016, 231: 12-17.
- [22] ZHANG Q Y (张巧云), CHENG W W (程玮玮), ZHANG Y (张岩), *et al.* Construction of nanoporous gold electrochemical sensor and its detection of ascorbic acid in beverages[J]. *Food Science (食品科学)*, 2021, 42(20): 274-279.
- [23] ZHANG Y, WEN F F, HUANG Z H, *et al.* Nitrogen doped lignocellulose/binary metal sulfide modified electrode: Preparation and application for non-enzymatic ascorbic acid, dopamine and nitrite sensing[J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2017, 806: 150-157.
- [24] KANNAN A, SIVANESAN A, KALAIVANI G, *et al.* A highly selective and simultaneous determination of ascorbic acid, uric acid and nitrite based on a novel poly-N-acetyl-L-methionine (poly-NALM) thin film[J]. *RSC Advances*, 2016, 6(99): 96898-96907.
- [25] SUN L P, LI H J, LI M J, *et al.* Simultaneous determination of ascorbic acid, dopamine, uric acid, tryptophan, and nitrite on a novel carbon electrode[J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2016, 783: 167-175.
- [26] KEMMEGNE-MBOUGUEN J C, ANGNE L. Simultaneous quantification of ascorbic acid, uric acid and nitrite using a clay/porphyrin modified electrode[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2015, 212: 464-471.

(上接第 1029 页)