

含丙烯酸甲硅烷酯共聚物基自抛光防污涂料的研制

李春光

(厦门双瑞船舶涂料有限公司, 福建 厦门 361101)

摘要: **目的** 制备高性能的含丙烯酸甲硅烷酯共聚物基防污涂料。**方法** 合成了丙烯酸甲硅烷酯共聚物, 制备了以功能性丙烯酸甲硅烷酯共聚物为基料, 以氧化亚铜为主防污剂的自抛光防污涂料。通过红外光谱 (FTIR)、凝胶渗透色谱 (GPC) 和差示扫描量热仪 (DSC) 对聚合物进行分析, 并通过室内动态磨蚀率实验、深海挂板实验、耐淡水浸泡实验、物理性机械性能测试和减阻性能测试, 分别评价防污涂料的磨蚀率、静态防污性能、耐淡水性能、物理机械性能和减阻性能。**结果** 筛选出的优异配方防污涂料的磨蚀率为 5 $\mu\text{m}/\text{month}$, 具有 26 个月的防污性能、2 个月的耐淡水浸泡性能及优异的物理机械性能, 且降阻率可达到 4%。**结论** 制备的丙烯酸甲硅烷酯共聚物基自抛光防污涂料, 具有良好的防污性能、物理机械性能、耐淡水浸泡性能, 且能够有效地降低船舶航行阻力, 是一种高性能的自抛光防污涂料。

关键词: 丙烯酸甲硅烷酯共聚物; 防污涂料; 磨蚀率; 防污性能; 减阻

中图分类号: TQ633 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2017)12-0006-05

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2017.12.002

Development of Self-polishing Antifouling Paints Based on Silicone Acrylate Copolymer

LI Chun-guang

(Xiamen Sunrui Ship Paints Co. Ltd, Xiamen 361101, China)

ABSTRACT: The work aims to prepare high performance self-polishing (SP) antifouling paints based on silicone acrylate copolymer. A silicone acrylate copolymer was synthesized. With functional silicone acrylate copolymer as matrix and cuprous oxide as major antifouling agent, self-polishing antifouling paints were prepared. The polymer was analyzed with Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), gel permeation chromatography (GPC) and differential scanning calorimetry (DSC). Abrasion rate, static antifouling property, freshwater resistance, physical and mechanical properties, and drag-reducing property of the antifouling paints was analyzed by performing laboratory dynamic abrasion experiment, deep-sea hanging panel experiment, freshwater immersion experiment, physical and mechanical properties test and drag-reducing property test, respectively. For the selected antifouling paint made in excellent formula, the polishing rate was 5 $\mu\text{m}/\text{month}$, antifouling property continued for 26 months, freshwater immersion resistance continued for 2 months, physical and mechanical properties were excellent, and resistance-reducing ratio was up to 4%. The as-deposited self-polishing (SP) antifouling paints based on silicone acrylate copolymer have excellent antifouling property, physical and mechanical properties, freshwater immersion resistance and remarkable drag-reducing property, hence the paints are a kind of high performance self-polishing antifouling paint.

KEY WORDS: silicone acrylate copolymer; antifouling paints; abrasion rate; antifouling property; drag reduction

收稿日期: 2017-07-15; 修订日期: 2017-10-12

Received: 2017-07-15; Revised: 2017-10-12

基金项目: “十三五”国家海洋经济创新发展示范项目 (16CZB023SF12)

Fund: Supported by the "13th Five-Year" Marine Economy Innovative Development Demonstrative Project of China (16CZB023SF12)

作者简介: 李春光 (1982—), 男, 博士, 工程师, 主要从事防污树脂及防污涂料的研发。

Biography: LI Chun-guang(1982—), Male, Ph. D., Engineer, Research focus: antifouling resin and paint.

船舶是温室气体排放的重要污染源之一, 世界上船舶所排放的二氧化碳已经达到 11.2 亿吨, 约占全球主要温室气体排放量的 4.5%。由于全球航运业的迅猛发展, 到 2020 年为止, 燃油消耗增加所导致的大气排放量将飙升 38%~72% 左右。如果船舶不使用防污涂料, 船舶的燃油消耗将会增加 40%, 年耗燃油将从现有的 3 亿吨增加至 4.2 亿吨, 整个航行过程的总费用将增加 77%^[1]。

20 世纪 70 年代末, 以有机锡丙烯酸聚合物为基体树脂的自抛光防污涂料取得了巨大成功, 能够提供长达 5 年以上的防污性能。但是, 有机锡自抛光防污涂料的大量使用会造成海洋贝类的畸形、畸变, 并且能够影响到人们的健康。限制使用有机锡基 (TBT) 防污涂料的法规已陆续在美、欧、澳、加和日等各国推出。自 2003 年开始, 国际海事组织 (IMO) 禁止使用有机锡防污漆, 而从 2008 年开始, 禁止全球所有船舶使用有机锡类涂料^[2-4]。

各个国家不断研究无锡自抛光防污涂料技术, 其防污机理与有机锡自抛光防污涂料类似, 即防污涂料的主体结构高聚物是可水解的, 并以铜、锌及硅替代共聚物中的有机锡^[5]。含丙烯酸甲硅烷酯共聚物的防污涂料作为一种长效自抛光防污涂料, 在防污领域十分有效。相比其他类型的自抛光防污涂料, 其对节能减阻效果更显著, 占据了高端的船舶涂料市场, 比如国外高端的自抛光防污涂料由于可以提供长达 90 个月的防污期效, 可降低高达 4% 的船舶航行阻力, 并在长期航行期间可提供非常稳定的防污性能, 因而获得广泛的赞誉。但是, 国内对这类自抛光防污涂料的研究还较少^[6-12]。

本研究经过自主研发合成了一种丙烯酸甲硅烷酯共聚物, 经过配方设计优化, 制备了含丙烯酸甲硅烷酯共聚物基的防污涂料, 并研究了共聚物及其涂料的性能。

1 实验

1.1 实验原料

实验原料: 甲级丙烯酸甲酯, 分析级, 西陇化工; 丙烯酸丁酯, 分析级, 西陇化工; 丙烯酸乙酯, 分析级, 阿拉丁试剂; 丙烯酸三有机甲硅烷酯, 分析级, 阿拉丁试剂; 偶氮二异丁腈, 分析级, 天津市光复精细化工研究所; 二甲苯、氧化铁红、氧化锌、吡啶硫酮铜、氧化亚铜、松香、触变剂, 均为工业级。

1.2 仪器设备

所用仪器设备: 傅立叶红外光谱仪, Nicolet iS 10; 差示扫描量热仪, DSC 1 Mettler-Toledo; 凝胶渗透色谱, Waters 1515-2707-2414; 迪斯夫高 AT-A 液

压附着力测试仪; 磨蚀率仪, 自制^[13]; 激光位移传感器, LK-G10, 日本基恩士。

1.3 丙烯酸甲硅烷酯共聚物的合成

在四口烧瓶中加入一定量的二甲苯, 混合后进行机械搅拌, 油浴加热至一定温度, 通 N_2 保护。将配制好的一定量甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸三有机甲硅烷酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丁酯、偶氮二异丁腈混合物, 以恒定速度滴加到四口烧瓶中, 滴加时间为 4 h。之后再加入一定量的链引发剂 (溶解在一定量的二甲苯中) 进行第二次引发反应, 滴加时间为 0.5 h, 滴加完成后保温 2 h, 最终得到透明的树脂。反应见图 1, 式中, R_1 、 R_2 、 R_3 为 C1-20 的烷基或者苯基, n 、 k 、 l 、 m 均为大于 1 的整数。

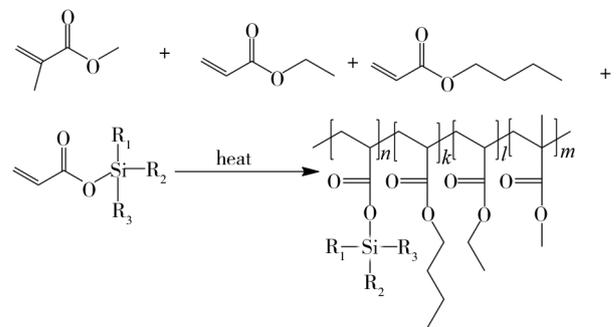


图 1 丙烯酸甲硅烷酯共聚物的合成反应合成路径图
Fig.1 Synthesis path diagram for synthetic reaction of silicone acrylate copolymer

1.4 分子量的测定

采用流动相为 THF、流速为 1.0 mL/min、进样量为 20 μ L 的 2414 示差检测器测定分子量, 柱温为 35 $^{\circ}$ C。

1.5 共聚物玻璃化温度的测试

采用 DSC1 示差量热扫描分析仪测试共聚物玻璃化温度。称取 5 mg 干燥的样品, 在 N_2 保护下 (N_2 流速为 20 mL/min), 从室温开始以 10 $^{\circ}$ C/min 的速度加热, 温度升高到 100 $^{\circ}$ C 后再冷却至 -50 $^{\circ}$ C, 再从 -50 $^{\circ}$ C 开始以 10 $^{\circ}$ C/min 的速度加热升温至 100 $^{\circ}$ C, 在第二次的加热过程中收集数据, 作样品的 DSC 曲线。

1.6 防污涂料的制备

将一定质量的丙烯酸甲硅烷酯共聚物、颜填料、防污剂、助剂、溶剂一同加入到分散铁罐中, 在 3000 r/min 的转速下高速分散, 20 min 后得到初级涂料。之后对制备的涂料进行砂磨, 当涂料的细度 $\leq 80 \mu$ m 时, 即可制备出含丙烯酸甲硅烷酯共聚物的防污涂料。

1.7 防污涂料的降阻率测试

以半径为 200 mm 的圆筒为试样, 在圆筒外围喷涂防污漆, 涂层厚度为 200 μ m, 阻力测试旋转速度

及航行模拟速度皆为 900 r/min (约为 18 海里/h 的航速), 人工海水水温为 25 °C。以 10 d 为 1 个周期进行试验, 测试涂料与参照体系涂料的扭矩值进行对比, 即可得到涂层表面的阻力变化率, 降阻率可按照式 (1) 计算 (具体细节参照 GB/T 7791—2014《防污漆降阻性能试验方法》)。

$$f = \frac{d_{TC} - d_T}{d_{TC}} \times 100\% \quad (1)$$

式中: f 为降阻率数值, %; d_{TC} 为 1 个周期参照体系涂料的扭矩测量平均值, N·m; d_T 为 1 个周期待测试样扭矩测量平均值, N·m。

2 结果与分析

2.1 树脂的红外表征

图 2 为丙烯酸甲硅烷酯共聚物的红外谱图, 从图中可以看出, 883 cm^{-1} 为 Si—C 的伸缩振动峰; 1069 ~ 1146 cm^{-1} 为 Si—O—C(=O) 的反对称伸缩振动峰; 1189 cm^{-1} 为羧酸酯的 C—O 伸缩振动峰; 1240 cm^{-1} 为 Si—C 弯曲振动峰; 1385 cm^{-1} 为甲基伸缩振动峰; 1465 cm^{-1} 为亚甲基峰; 1732 cm^{-1} 为羧酸酯的 C=O 伸缩振动吸收峰, 表示酯类化合物; 2948 ~ 2868 cm^{-1} 为甲基的 C—H 伸缩振动峰; 1189 cm^{-1} 和 1732 cm^{-1} 为丙烯酸树脂的特征吸收峰, 表明产物所含官能团与目标产物吻合, 证明合成了目标产物。

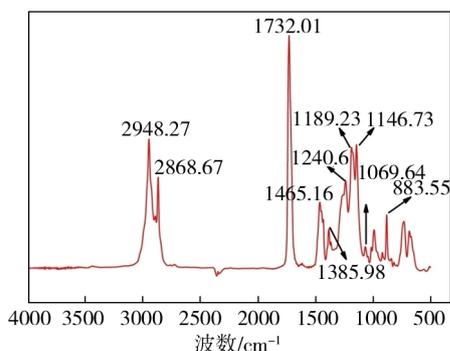


图 2 丙烯酸甲硅烷酯共聚物的红外谱图

Fig.2 FT-IR spectroscopy of silicone acrylate copolymer

2.2 丙烯酸甲硅烷酯共聚物基本性能

丙烯酸甲硅烷酯共聚物的基本性能如表 1 所示。从表中可得到固含量及黏度等数据。树脂的黏度为 1.29 Pa·s, 对于制备防污涂料来说比较合适, 过高的黏度不利于制备涂料, 过低的黏度则含有大量溶剂。对于树脂的分子量来说, 过高的分子量不利于树脂溶解在溶剂中, 过低的分子量导致树脂强度太低, 本文合成树脂的重均分子量为 22 500 g/mol, 溶解性良好, 适宜制备涂料。此外, 丙烯酸硅树脂属于高聚物, 在应用的过程中, 丙烯酸硅树脂的机械强度需适中。由

于在玻璃化温度以上涂膜就会变软, 故通常在玻璃化温度以下一定范围内使用丙烯酸硅树脂。

表 1 丙烯酸甲硅烷酯共聚物的性能
Tab.1 Properties of silicone acrylate copolymer

检测项目	检测结果
固含量/wt%	48.5
黏度/(Pa·s)	1.291
二甲苯、丁醇中溶解性	良好
重均分子量/(g·mol ⁻¹)	22500
多分散性(M_w/M_n)	2.2
玻璃化温度 T_g /°C	49

2.3 含丙烯酸甲硅烷酯共聚物的防污涂料配方设计

采用制备的可控水解丙烯酸甲硅烷酯共聚物为基体树脂, 防污剂以氧化亚铜为主, 并从国内数十种杀菌剂、杀虫剂、除草剂, 如百菌清、吡啶硫酮铜等中, 筛选出一种适用于防污涂料与氧化亚铜复配的有机防污剂。研究证明自抛光防污涂料在抛光过程中, 其表面会附着一层极薄的生物膜, 这层生物膜可以影响 Cu_2O 向水相的渗出, 从而降低 Cu_2O 对环境的危害^[14-15]。

Cu_2O 虽能有效去除大型生物污损, 但难以去除微生物的少量污损, 因此需要加入能有效去除微生物污损的有机防污助剂。通过配方试验, 筛选出了广谱、高效的有机防污剂吡啶硫酮铜。并且添加惰性填料和少量的流变助剂, 调整颜基比, 使涂料具有良好的施工性能。经过大量试验, 确定了防污涂料的基础配方如表 2 所示。其中, 将用主防污剂 Cu_2O 和辅助防污剂 CuPT 复配配方得到的涂料定义为 C1、C2, 将用只含防污剂 Cu_2O 配方得到的涂料定义为 C3、C4。

表 2 防污涂料的基础配方
Tab. 2 Basic formula of antifouling paints

组分	质量分数/%
48.5%丙烯酸甲硅烷酯共聚物	20 ~ 40
60%松香液	2 ~ 18
Cu_2O	25 ~ 50
CuPT	2 ~ 10
其他防污剂	0 ~ 10
氧化铁红	2 ~ 10
颜填料	5 ~ 20
触变剂	1 ~ 2
混合溶剂	10 ~ 20

2.4 防污涂料淡水浸泡实验

有些船航行速度比较高, 海水对水下船体表面有很大的冲刷作用, 防污涂料与连接漆的结合力必须能够抵抗这种冲刷作用。此外, 一些船只有时会停靠在

淡水海域。为了检测涂料与连接漆的附着力,进行淡水静态浸泡试验。连续浸泡 2 个月后,试样表面无气泡、无脱落、无剥离,结果如图 3 所示。

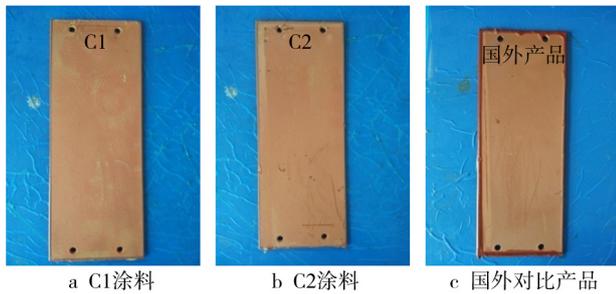


图 3 自抛光防污涂料耐淡水浸泡结果

Fig.3 Freshwater immersion resistance of self-polishing anti-fouling paints: a) C1 paint, b) C2 paint, c) foreign comparative products

2.5 防污涂料的磨蚀率测定

以转速为 1000 r/min、直径为 30 cm 的圆盘为测试对象,将不同配方的防污涂料涂在转盘的不同区域,对离圆盘中心 9 cm (相当于航速 18 海里/h) 处的涂料进行磨蚀率(平均消耗膜厚)测试。连续测试 5 个月,取出干燥,测量设定点的膜厚变化,通过涂料的磨蚀率来对防污涂料的防污期效进行评价^[13],结果如表 3 所示。从表中看出,与国外产品的磨蚀率相比,C1 涂料的磨蚀率与其相似,C2 涂料的磨蚀率略大,而 C3、C4 涂料的磨蚀率则小很多。

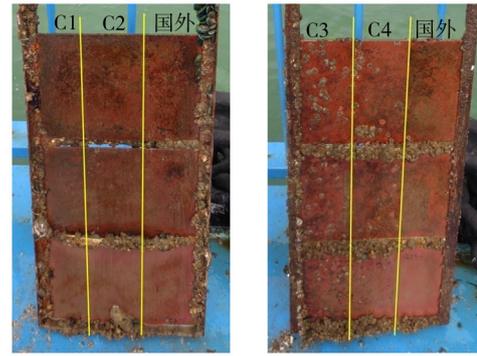
表 3 自制和国外自抛光涂料的磨蚀率
Tab.3 Abrasion rate of self-polishing (SP) antifouling paints made at home and abroad

涂料	C1	C2	C3	C4	国外产品
平均消耗膜厚(μm/month)	5.0	5.3	2	2.6	5.1

2.6 防污涂料浅海挂板实验

海上挂板试验可用于筛选鉴定各种防污涂料配方。厦门的海洋生物种类繁多,且比较复杂,生长旺季主要是 4~10 月份,因此选择在厦门进行挂板试验。试验在海域港口中的浮筏上进行,按照相应标准对钢板进行表面处理、防腐涂装、防污涂装,试验样板挂到海里后,定期进行检查和拍照,并进行防污性能评定。

试验样板和对照样板的试验结果(26 个月左右的试验时间)如图 4 所示。从图中可以看出,C1、C2 防污涂料的防污效果比较好,而 C3、C4 防污涂料试样上长有藤壶,按 GB/T 5370—2007《防污漆样板浅海浸泡试验方法》评分低于 85 分,证明防污涂料已经失效。结合磨蚀率测试结果,分析其原因为过低的磨蚀率造成防污剂释放不足,从而不足以杀死污损生物,造成防污涂料失效。



a C1、C2和国外产品对比 b C3、C4和国外产品对比

图 4 实海挂板结果

Fig.4 Results of deep sea hanging panel: a) comparison among C1 coating, C2 coating and foreign product, b) comparison among C3 coating, C4 coating and foreign product

2.7 防污涂料的降阻率分析

测试了 C1 涂料、C2 涂料和高端国外产品 1 个周期的扭矩值,然后同传统的 CDP 防污涂料(参照体系)扭矩值进行对比,将扭矩变化百分比作为待测试样的降阻率,按照式(1)进行计算,结果如表 4 所示。从表中可以看出,C1 涂料的降阻率达到 4.0%,C2 涂料的降阻率达到 3.2%,高端国外产品的降阻率达到 3.9%,证明设计的含硅聚合物及 C1、C2 涂料的配方具有合理性。而 C3、C4 涂料的浅海挂板防污性能不合格,降阻测试无意义。

从磨蚀率,防污性能及降阻率综合考虑,可以推测研发的 C1 防污涂料具有良好的节能、减阻性能。

表 4 防污涂料的降阻率
Tab.4 Resistance-reducing ratio of antifouling paints

涂料	C1	C2	国外产品
降阻率/%	4.0	3.2	3.9

2.8 防污涂料物理机械性能测试

防污漆的物理机械性能按照国标的要求严格进行测试,结果如表 5 所示。从表中可以看出,所研制防污涂料的黏度、细度和干燥时间均符合施工要求,防污涂料的附着力达到 3.78 MPa,表明防污体系中防污漆和连接漆的配套性良好。

表 5 防污涂料物理机械性能(C1)
Tab.5 Physical and mechanical properties of antifouling paints (C1)

项目	测试结果	测试方法
细度/μm	80	GB/T 1724—1979
密度/(g·cm ⁻³)	1.67	GB/T 6750—2007
黏度/(MPa·s)	3200	GB/T 9751—2008
配套附着力/MPa	3.78	GB/T 5210—2006
表干时间/h	1	GB/T 1728—1979
实干时间/h	7	

3 结论

1) 红外光谱、凝胶渗透色谱和差示扫量热仪表征结果显示, 成功合成出了丙烯酸甲硅烷酯共聚物。

2) 结合磨蚀率以及海上挂板试验结果, 能够很好地筛选出所需防污涂料的配方, 设计的丙烯酸甲硅烷酯共聚物基自抛光防污涂料 C1、C2 具有理想的防污性能。通过降阻性能测试得到防污涂料 C1 的降阻率可达 4%, 推测研发的涂料具有很好的节能减阻效果。

3) 采用功能性丙烯酸甲硅烷酯共聚物作基料, 用低毒、广谱、高效的复合防污剂体系, 使涂料具有良好的防污性能及减阻效果, 符合防污涂料的发展要求, 具有重要的应用意义和推广价值。

参考文献:

- [1] SUBRAMANIAN G, PALANICHAMY S, VEERAMANI P. An Eco-friendly Process for Prevention of Biofouling[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2016(99): 474-479.
- [2] DAFFORN K A, LEWIS J A, JOHNSTON E L. Antifouling Strategies: History and Regulation, Ecological Impacts and Mitigation[J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2011, 62(3): 453-465.
- [3] 李佳利. 无锡自抛光型防污涂料[J]. *涂料工业*, 2003, 33(11): 25-27.
LI Jia-li. Tin-free Self-polishing Antifouling Coatings[J]. *Paint & Coatings Industry*, 2003, 33(11): 25-27.
- [4] 桂泰江. 海洋防污涂料的现状与发展趋势[J]. *现代涂料与涂装*, 2005, 8(5): 28-29.
GUI Tai-jiang. Present Situation and Development Trend of Marine Antifouling Coatings[J]. *Modern Paint and Finishing*, 2005, 8(5): 28-29.
- [5] 王俊. 无锡防污涂料技术[J]. *中国涂料*, 2005, 20(5): 16-19.
WANG Jun. Tin-free Antifouling Coatings Technology[J]. *China Coatings*, 2005, 20(5): 16-19.
- [6] STUPARK M E, GARCÍA, PÉREZ M C, et al. Non-toxic Alternative Comounds for Marine Antifouling Paints[J]. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 2003, 52(1): 49-52.
- [7] ADKINS J D, MERA A E, ROE-SHORT M A, et al. Novel Non-toxic Coatings Designed to Resist Marine Fouling[J]. *Progress in Organic Coatings*, 1996, 29(1-4): 1-5.
- [8] 于良民, 李霞, 王利, 等. 吡啶类防污剂及其在海洋防污涂料中的应用[J]. *化工新型材料*, 2006, 34(4): 57-59.
YU Liang-min, LI Xia, WANG Li, et al. Indole Derivatives as Antifouling Agent and Its Application in Marine Antifouling Coating[J]. *New Chemical Materials*, 2006, 34(4): 57-59.
- [9] 赵晓燕. 海洋天然产物防污进展[J]. *材料开发与应用*, 2001, 16(4): 34-37.
ZHAO Xiao-yan. The Research Progress of the Marine Natural Product Antifoulants[J]. *Development and Application of Materials*, 2001, 16(4): 34-37.
- [10] 田军, 薛群基. 无毒防污涂层表面化学结构的研究[J]. *环境科学*, 1998(1): 46-49.
TIAN Jun, XUE Qun-ji. The Study on Surface Structure of Nontoxic Antifouling Coatings[J]. *Environmental Science*, 1998(1): 46-49.
- [11] 郭虹, 郭红永, 于清章, 等. 有机硅改性丙烯酸树脂的合成研究[J]. *涂料工业*, 2009, 39(9): 35-37.
GUO Hong, GUO Hong-yong, Yu Qing-zhang, et al. Synthesis of Silicone Modified Acrylic Copolymers[J]. *Paint & Coatings Industry*, 2009, 39(9): 35-37.
- [12] 郭虹, 于治洋. 有机硅改性丙烯酸树脂低表面能防污涂料[J]. *沈阳大学化学学报*, 2011, 25(2): 97-100.
GUO Hong, YU Zhi-yang. Silicone Modified Acrylic Copolymers of Low Surface Energy Antifouling Coatings[J]. *Journal of Shenyang Institute of Chemical Technology*, 2011, 25(2): 97-100.
- [13] 李春光, 吴建华, 苏雅丽, 等. 一种高可靠性自抛光防污涂料磨蚀率测试装置: 中国, 206292124U[P]. 2016-12-30.
LI Chun-guang, WU Jian-hua, SU Ya-li, et al. A Highly-reliable Self-polishing Antifouling Paint Erosion Rate Test Device: China, 206292124U[P]. 2016-12-30.
- [14] YEBRA D M, KIIL S, WEINELL C E, et al. Effects of Marine Microbial Biofilms on the Biocide Release Rate from Antifouling Paints—A Model-based Analysis[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2006, 57(1): 56-66.
- [15] KIIL S, DAM-JOHANSEN K, WEINELL C E, et al. Sea-water-soluble Pigments and Their Potential Use in Self-polishing Antifouling Paints: Simulation-based Screening Tool[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2002, 45(4): 423-434.