有机硅自润滑组分对自抛光涂层防污、减阻性能的影响

张建斌[1,2]，张朝阳[1]，孙立[3]，于波[1]，杨武芳[1,4]，裴小维[1]，蔡美荣[1]，周峰[1]

（1.中国科学院兰州化学物理研究所 固体润滑国家重点实验室，兰州 730000；2.中国科学院大学，北京 100049；3.兰州理工大学 有色金属先进加工与回收国家重点试验室，兰州 730050；4.烟台中科先进材料与绿色化工产业技术研究院，山东 烟台 265503）

摘要：目的 制备一种兼具海洋防污和流体减阻功能的绿色海洋装备防护涂层。**方法** 将长链线型有机硅自润滑组分化学键合到自抛光黏结树脂中，与一定的无机填料复配，通过喷涂的方法制备了具有自润滑特性的自抛光防污减阻涂层。通过铅笔硬度测试、抗冲击测试、划格法附着力测试、涂层柔韧性测试、三维轮廓测试、表面接触角表征和固–液摩擦测试，分别评价了涂层的硬度、抗冲击性、附着力、黏弹性、表面粗糙度、表面润湿性能和自润滑特性，并通过抗蛋白和海藻黏附、海洋挂片试验和旋转流变仪分别表征了涂层的防污、流体减阻性能。**结果** 随着涂层黏结树脂中有机硅自润滑组分含量增多，涂层的硬度由 2H 变为 4B，结合力由 0 级变为 2 级，涂层的抗冲击性能略有下降，接触角由 65°上升至 92°，涂层的表面粗糙度均小于 500 nm，但涂层的自润滑性质、防污性能和减阻性能却不断增强，摩擦因数（干磨）由 0.119 下降为 0.075。当有机硅质量分数超过 20%时，涂层的防海藻黏附效率达到 97%，减阻率达到 10%以上。海洋挂片进一步证明涂层具有优异的综合防护性能。**结论** 长链线型有机硅虽然一定程度上降低了涂层的硬度和附着力，但由于其特殊的性质，可在满足实际工况需求的前提下，赋予涂层良好的自润滑、防污和减阻性能。

关键词：有机硅涂层；环境友好；海洋防污；污损释放；自润滑；流体阻力

中图分类号：TG147　**文献标识码：**A　**文章编号：**1001-3660(2022)05-0274-09

DOI：10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2022.05.028

Effect of Self-lubricating Organic Silicone Component on Antifouling and Drag Reduction Properties of Self-polishing Coatings

ZHANG Jian-bin[1,2], ZHANG Chao-yang[1], SUN Li[3], YU Bo[1], YANG Wu-fang[1,4], PEI Xiao-wei[1], ZHOU Feng[1]

(1. Lanzhou Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000, China; 2. University of Chinese

收稿日期：2022–01–27；**修订日期：**2022–02–25

Received：2022-01-27；**Revised：**2022-02-25

基金项目：中国科学院 B 类先导科技专项培育项目（XDPB24）；国家自然科学基金（51905519）；中国科学院西部青年学者 B 类项目

Fund：The Strategic Priority Research Program of Chinese Academy of Sciences (XDPB24); the National Natural Science Foundation of China (51905519); Project of Western Young Scholar "B" of Chinese Academy of Sciences

作者简介：张建斌（1991—）男，博士研究生，主要研究方向为海洋防污、减阻涂层。

Biography：ZHANG Jian-bin (1991-), Male, Doctoral candidate, Research focus: marine antifouling and drag reducing coatings.

通讯作者：杨武芳（1990—）男，博士，副研究员，主要研究方向为固–液界面流体耦合机制。

Corresponding author：YANG Wu-fang (1990-), Male, Doctor, Associate professor, Research focus: coupling action of solid-liquid interface.

通讯作者：周峰（1976—），男，博士，研究员，主要研究方向为润滑、流体减阻、防污降噪。

Corresponding author：ZHOU Feng (1976-), Male, Doctor, Professor, Research focus: lubrication, fluid drag reduction, anti-fouling and noise reduction.

引文格式：张建斌，张朝阳，孙立，等. 有机硅自润滑组分对自抛光涂层防污、减阻性能的影响[J]. 表面技术, 2022, 51(5): 274-282.

ZHANG Jian-bin, ZHANG Chao-yang, SUN Li, et al. Effect of Self-lubricating Organic Silicone Component on Antifouling and Drag Reduction Properties of Self-polishing Coatings[J]. Surface Technology, 2022, 51(5): 274-282.

Academy of Sciences, Beijing 100049, China; 3. State Key Laboratory of Advanced Processing and Recycling of Nonferrous Metals, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China; 4. Yantai Zhongke Research Institute of Advanced Materials and Green Chemical Engineering, Shandong Yantai 265503, China)

ABSTRACT: To prepare an environment-friendly protective coating with marine antifouling and drag reduction functions, a novel long-chain linear silicone molecules were intelligently integrated in polymer resin, and the self-lubricating coating was prepared compounded with certain inorganic pigment. Foundational properties of coating, including hardness, impact resistance, adhesion, viscoelasticity, surface roughness, surface wettability and self-lubricating properties, were evaluated respectively. Moreover, the antifouling performance of the coating was characterized in terms of different fouling scales, from protein, algae to marine organism, and the drag reduction property of the coating was also measured by a rheometer. The results indicated that the coating hardness descended from 2H to 4B, the adhesion grade changed from 0 grade to 2 grade and the impact resistance decreased slightly with the increase of self-lubricating organic silicone component in the coating, while the contact angle increased from 65° to 92°. Importantly, the self-lubricating properties, antifouling and drag reduction performance of the coating were significantly enhanced with the increase of organic silicon monomer, which were attributed to the minimal surface roughness (less than 500 nm). The friction coefficient under the dry grinding condition was also expected to decreased from 0.119 to 0.075. Besides, when the mass content of organic silicon component was more than 20%, the 97% antifouling ratio of marine algae and 10% drag reduction efficiency were achieved. Finally, the marine field test further proved the excellent antifouling and comprehensive performance of the coating. This research provided a method of preparing silicon coating with both antifouling and drag reduction functions through chemically integrating linear long-chain silicone component in the coating binding resin. Giving their environmental-friendly character, stable performances and facile preparation method, the as-prepared coating had a bright application prospect in the field of marine equipment protection.

KEY WORDS: silicone coating; environmentally friendly; marine antifouling; fouling release; self-lubricating; drag reduction

海洋生物污损通常指海洋中的大量微生物，如细菌、藻类、石灰虫、藤壶、贻贝等在长期浸没于海洋环境中的装备表面黏附和聚集的现象[1-2]。当海洋装备发生生物污损时，会产生非常不利的影响，例如，黏附在舰船表面的污损生物会增加其航行阻力和燃油消耗，同时污损生物所分泌的有机物会加剧船体的腐蚀并随着船体迁入到新的海域，可能引起物种入侵的问题。传统频繁的机械清除污损物的方式会增加船舶驻港时间、消耗大量人力等[3-6]，因此发展高效、长久的海洋装备防污和减阻技术对发展蓝色经济、建设海洋强国具有重大意义[7]。

尽管海洋生物污损涉及的生物种类繁多，整个过程时间跨度大，但功能有机涂层为解决此问题提供了行之有效的办法[8]，先后有研究者研发了溶解型涂层（包括基质可溶型和可控损耗型涂层）和自抛光涂层（SPCs）。溶解型涂层采用可溶解的基质来控制涂层中抑菌剂或防污剂的释放进而实现防污的功效，但其防污期效仅有 2~3 年[9]。自抛光涂层则在黏结树脂中引入可水解的酯基、硅酯、丙烯酸锌/铜或者其他功能基团，通过涂层表面的层层剥离来释放防污剂[10-11]，虽然防污期限可达 4~5 年，但大量使用具有毒副作用的杀虫剂将大大限制了它们的广泛应用。近年来，不含杀虫剂或者含有绿色天然产物类杀虫剂的自抛光涂层成为主要的研究方向[2,12-13]。有机硅材料则因为其环保绿色，具有较低的表面能、优异的成膜性质和特殊的黏弹性被广泛使用在海洋防污、减阻涂层中[7,14]。为了制备具有优异性能的防污涂层，李忠正[15]通过多孔材料负载硅油的方式制备了一系列低表面能海洋防污涂料。王科等[16]利用端羟基有机硅树脂和正硅酸乙酯的交联反应和低分子量的硅油成功制备了具有防污、减阻特性的有机硅涂层。王林祥等[17]在有机硅涂料中加入不同结构分子式的硅油来研究硅油结构和含量对涂层防污性能的影响，结果表明，与涂料相容性较好的二甲基硅油有助于涂层表面能的降低，并提高涂层的污损释放能力。李敏等[18]在硬的聚氨酯链中引入聚二甲基硅氧烷（PDMS），并用海洋挂片试验证明 PDMS 改性的涂层具有更好的防污性能。受以上工作的启发，文中将长链线型有机硅单体键合到自抛光丙烯酸树脂中，借助长链硅氧主链的较高运动自由度特性和自抛光组分的界面自更新理念成功制备了兼具防污、减阻作用的功能防护涂层。

1　试验

1.1　涂层制备

文中使用的线型长链有机硅单体（LCLSM）由中国科学院兰州化学物理研究所制备，分子量大约为 3 000 g/mol，其分子式如图 1 所示。其他丙烯酸类单

体购自于北京百灵威科技有限公司；高纯二硫化钼购自于上海申贸工贸有限公司；敌草隆和代锌森购自于上海懋康生物科技有限公司；氧化锌、氮化硼和膨润土购自于郑州比尔化工有限公司。涂料制备中使用的助剂均购买于毕克助剂（上海）有限公司；测试中使用的牛血清蛋白（BSA）和 BCA 试剂盒购自于赛默飞世尔科技；抗藻类测试使用的海洋藻类和培养基购自于中国科学院水生生物研究所。

首先以自由基聚合的方法制备了含有不同含量线型长链有机硅单体（LCLSM）的丙烯酸类树脂，其中甲基丙烯酸降冰片酯用来调控聚合物的表观黏度，甲基丙酸酸甲酯、丙烯酸乙酯和丙烯酸可以调节聚合物分子链的柔顺性和表面润湿性能，同时加入甲基丙烯酸磺酸甜菜碱两性离子可进一步增强聚合物的防污性能。更重要的是，在黏结树脂中同时引入具有自抛光功效的丙烯酸锌小分子和线型长链有机硅单体（LCLSM），LCLSM 可赋予自抛光涂层特殊的黏弹性和自润滑性质。将 LCLSM 的质量分数分别设置为 0、10%、20%、30%，以此来研究 LCLSM 含量对涂层防污、减阻性能的影响。

涂料经过球磨法制备，首先将所制备的 50.5 g 聚合物树脂溶解于 13 g 二甲苯和 15 g 乙二醇甲醚的混合溶剂中，随后加入 0.6 g 润湿分散剂 BYK–163 和 0.3 g 防沉助剂 BYK–420，机械分散 10 min，然后顺次加入 4 g 敌草隆、3 g 代锌森、7 g 二硫化钼、3 g 氧化锌、0.7 g 氮化硼、2.3 g 膨润土、0.3 g 消泡剂 BYK–052、0.3 g 流平助剂 BYK–354。上述混合物使用行星式球磨机以 300 r/min 的速度分散 24 h 后，使用 100 目的滤布过滤，封装即可制备涂料。涂层根据 GB/T 1727—1992《漆膜的一般制备方法》所描述的方法制备。根据黏结树脂中线型长链有机硅单体的质量分数，将制备的涂层依次标记为 Free–LCLSM、10%–LCLSM、20%–LCLSM、30%–LCLSM。

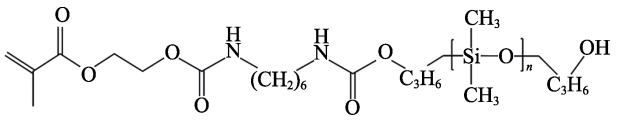


图 1　线型长链有机硅单体（LCLSM）分子式

Fig.1 The formulation of linear long chain organosilicon monomer (LCLSM)

1.2　自润滑涂层性能测试

1）涂层的基本性质测定。按照上述方法制备涂层后，测定了涂层的基本性质。使用 OU3100 涂层测厚仪测定涂层的厚度；参照 GB/T 6739—2006《色漆和清漆铅笔法测定漆膜硬度》测试涂层的铅笔硬度；参照 GB/T 9286—1998《色漆和清漆 漆膜的划格试验》测定涂层与基底的附着力；参照 GB/T 1732—2020《漆膜耐冲击测定法》和 GB/T 1731—1993《漆膜柔韧性测定法》确定涂层的抗冲击强度和柔韧性。此外，测试了去离子水在涂层表面的接触角以表征表面润湿性能，使用三维轮廓仪（Dataphysics，SPA25，5 倍物镜）测量涂层的表面粗糙度，每组样品随机测试 3 个点，取平均值作为测试结果。使用衰减全反射红外光谱（ATR–FTIR）表征涂层的表面化学成分。

2）涂层的自润滑性质。为了检验涂层的润滑性能，分别在干磨和以海水为润滑介质的条件下，使用传统的球–盘往复摩擦磨损试验机（瑞士 CSM 有限公司）来测定涂层的摩擦因数。测试时使用直径为 6 mm 的聚丙烯（PP）球作为摩擦副，载荷为 1 N，频率为 1 Hz，每种涂层进行 3 次重复测试，取平均值。

3）涂层的防污性质。选择典型的牛血清蛋白（BSA）定量表征涂层的抗蛋白吸附能力。试验时，先将样品裁成面积为 1 cm^2 的小片，然后使用 PBS 缓冲液（pH=7.4）在 37 ℃润洗样品 1 h。随后将样品浸入 0.5 mg/L 的蛋白溶液（PBS 缓冲液做溶剂）并于 37 ℃吸附 24 h。随后在同样温度下使用质量分数为 2%的十二烷基硫酸钠（SDS）水溶液来洗脱涂层表面吸附的蛋白质。最后测定脱附蛋白质和 BCA 试剂的生成物在 562 nm 的紫外吸收值，根据紫外吸收标准曲线来确定涂层表面蛋白质的吸附质量[1]。使用海洋中的污损藻种紫球藻评估涂层抗藻类污损性能，其具体操作步骤如文献[19]所述。

4）涂层的流体减阻性能。使用旋转流变仪构筑了平板剪切流，将涂层固定在流变仪的下平板上，流变仪上下板之间的间隔设为 1 mm，测试时为了减小因水蒸发引起的测试误差，得到更稳定的流场，在上下板间隔之间注入 1 mL 甘油和水的混合物（质量比为 2∶1）作为测试液体。测试时剪切速率线性增加，时间为 300 s，记录测试过程中的扭矩数值，以此来评估涂层的减阻性能。

5）涂层的综合性能。在中国科学院大亚湾海洋生物综合试验站进行了为期 4 个月的海洋挂片试验，进一步验证了涂层在实海环境中力学性能的稳定性和防污性能。试验时，为了消除因腐蚀引起的涂层损坏对试验结果的影响，首先对厚度为 2 mm 的钢板进行喷砂处理，随后依次喷涂厚度约 50 μm 的防腐底漆和 60 μm 的环氧中间漆，待涂层实干后，喷涂约 50 μm 厚的防污减阻涂层，等涂层实干后，在试验站下沉至 1 m 水深处进行挂片试验。

2　结果与分析

2.1　涂层基本性质

涂层的基本性质测试结果见表 1。可以看出，所制备的涂层厚度约为（70±10）μm，均具有较好的柔韧性（均为 2 mm）。随着涂层黏结树脂中线型长链有机硅单体含量的增多，涂层的硬度有所下降，由

Free–LCLSM 的 2H 依次下降为 H、HB、4B。同时，涂层与基底的结合力也表现为同样的趋势，等级由 0 级变为 2 级，然而，相应涂层耐冲击强度从大于 50 kg·cm 下降至 45 kg·cm。以上结果表明，涂层黏结树脂中加入一定量的 LCLSM 会引起涂层的硬度和与基底结合力的下降，进而造成耐冲击强度降低，但各项性能仍在可以接受的范围内。需要说明的是尽管 LCLSM 会导致涂层硬度下降，但是它赋予了黏结树脂分子链更多的运动自由度，从而有效避免了涂层表面与污损生物形成诸如静电作用、氢键、偶极–偶极等相互作用力，并在一定程度上抑制污损生物在涂层表面的牢固黏附[20]。

表 1　自润滑涂层的基本性质

Tab.1 Foundational properties of self-lubricating coatings

Samples	Thickness/μm	Hardness	Adhesion grade	Impact resistance grade/(kg·cm)	Flexibility grade/mm
Free-LCLSM	67	2H	0	>50	2
10%-LCLSM	75	H	1	50	2
20%-LCLSM	80	HB	2	45	2
30%-LCLSM	66	4B	2	45	2

借助三维轮廓仪表征了涂层的表面形貌，结果如图 2 所示。试验结果表明，Free–LCLSM 涂层的表面粗糙度 S_q 为 419 nm，随着树脂中有机硅单体含量的增多，涂层的粗糙度逐渐降低，例如 30%–LCLSM 涂层的粗糙度可低至 200 nm。整体来说，涂层粗糙度均小于其他文献报道的丙烯酸类自抛光树脂的粗糙度[16]，这表明 LCLSM 改性的丙烯酸树脂具有良好的成膜性。这种极低的表面粗糙度为优异的润滑、防污、减阻性能提供了合理的结构基础。

涂层的表面成分表征结果如图 3 所示，在含有 LCLSM 的涂层红外谱图中出现了明显的 Si—O—Si 分子链的伸缩（1 100 cm^{-1}）和弯曲振动吸收峰（810 cm^{-1}），同时也出现—NH—的吸收峰（1 610 cm^{-1}），这些吸收峰强度随着 LCLSM 含量的升高逐渐增强，此外饱和烷烃链上—C—H 的吸收峰（2 880 cm^{-1}，2 980 cm^{-1}）和氢键的吸收峰（3 400 cm^{-1}）也随着 LCLSM 含量的提高逐渐增强，这些结果表明，LCLSM 被成功地引入至自抛光涂层中，并且随着其含量的增多，涂层表面有越来越多的有机硅成分富集，相对于无有机硅单体的涂层，这种化学成分的变化对涂层表面的润湿、黏附性质具有显著的影响，进而改变其防污和减阻性能。

润湿性是决定涂层表界面性质的重要因素，一般

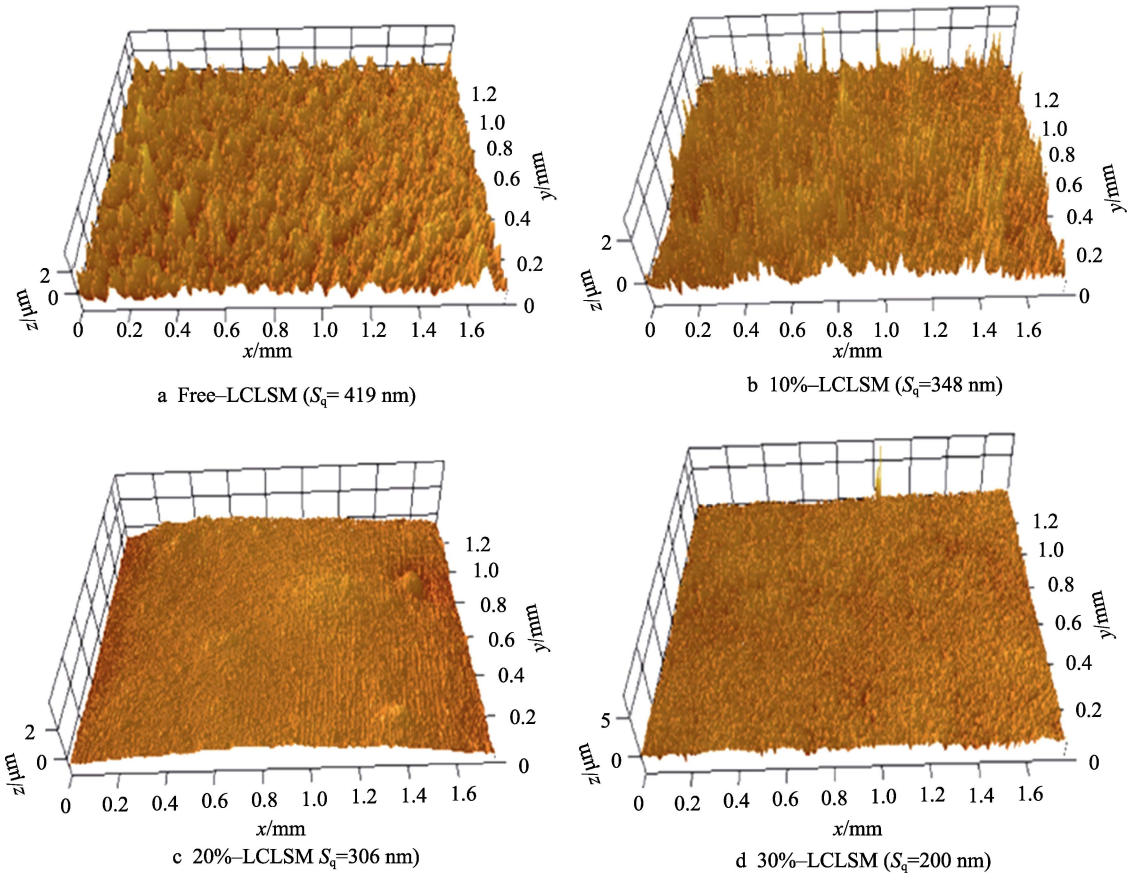


图 2　自润滑涂层的典型三维轮廓图

Fig.2 Representative three-dimensional profile of self-lubricating coating

由涂层的表面化学成分和表面结构来共同决定，因此在完成涂层的表面粗糙度表征后，测试了去离子水在涂层表面的润湿情况。结果如图 4 所示，随着 LCLSM 含量的增加，水滴在涂层表面的接触角由 65°逐渐增加至 92°，表明涂层润湿性由亲水变为一定程度的疏水，这主要是因为有机硅材料较一般的丙烯酸类涂层具有更低的表面能，在大气环境下，涂层中的有机硅具有由内部向表面迁移的倾向[17]，并最终引起有机硅涂层表面润湿、抗黏附、固–液耦合作用力的显著变化[21]。这些结果和图 3 具有很好的一致性。

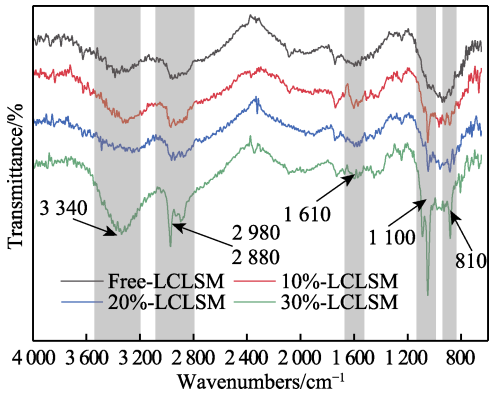


图 3　自润滑涂层的表面化学成分表征

Fig.3 Characterization of surface chemical composition of self-lubricating coatings

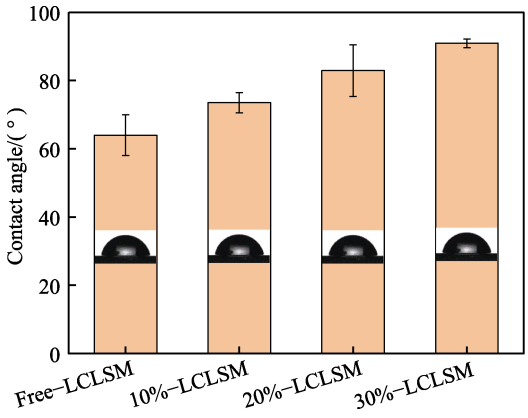


图 4　自润滑涂层的表面润湿性

Fig.4 Surface wettability of self-lubricating coatings

2.2　涂层的自润滑性质

考虑到硅基涂层多具有优异的润滑性能，分别在干磨和以海水作为润滑介质的条件下进行相关摩擦行为测试，结果如图 5 所示。试验结果表明，不论是干磨还是以海水为润滑介质，所制备涂层摩擦因数都随着有机硅的增多而降低，且当以海水为润滑介质时，摩擦因数更低。在干磨条件下涂层的摩擦因数降低程度更为显著，由 0.119 变为 0.075。在试验条件内有机硅单体 LCLSM 含量越高，涂层的润滑性能越好，这是因为线型长链有机硅分子 LCLSM 中 Si—O—Si 主链具备较高的运动自由度。LCLSM 高度的柔顺性和较低的黏附性使其在机械外力作用下极易发生构象转变，有机硅单体的这种特殊性质和涂层极低的表面粗糙度有效避免了摩擦副机械啮合的发生，因此赋予了自抛光涂层更高的润滑性质。

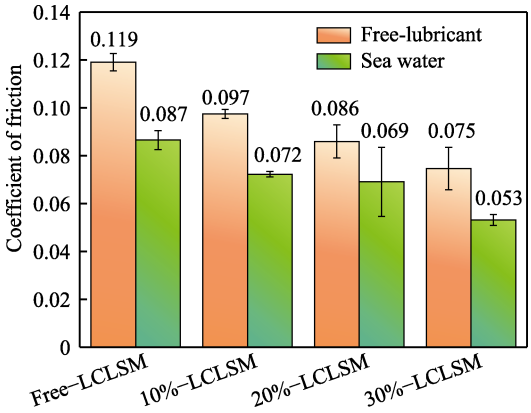


图 5　涂层的自润滑性质表征

Fig.5 Characterization of self-lubricating properties of coatings

2.3　涂层的防污性能

当舰船或者海上装备开始浸没到海水中时，在数秒或数分钟的时间内，海水中的有机物，如蛋白质和多糖等会可逆黏附到固体表面，形成一层生物膜或者条件膜[22-24]，随后在数天或者更长的时间内，大量的细菌、藻类以及贻贝等会黏附到污损区域并大量增殖，继而发生不可逆的宏观生物污损。在整个过程中，生物条件膜为各种微生物的成长和繁殖提供了营养和栖息空间[25-26]。因此表征防污涂层的抗蛋白吸附能力对预测其防污性能具有重要的意义。试验选择典型的 BSA 蛋白作为吸附模型，测试了涂层的抗蛋白吸附能力。结果如图 6 所示，有机硅的引入显著降低了 BSA 蛋白的吸附质量，由 390 μg/cm² 下降为 100 μg/cm²，甚至更低，这表明自润滑有机硅涂层具有优异的抗蛋白吸附能力。图 6 中插图为 BSA 蛋白与 BCA 试剂发生显色反应后的照片。

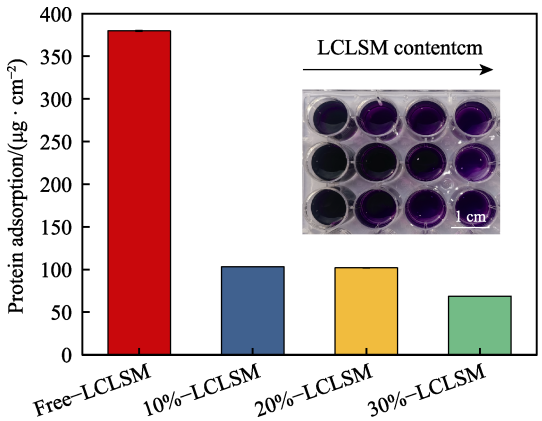


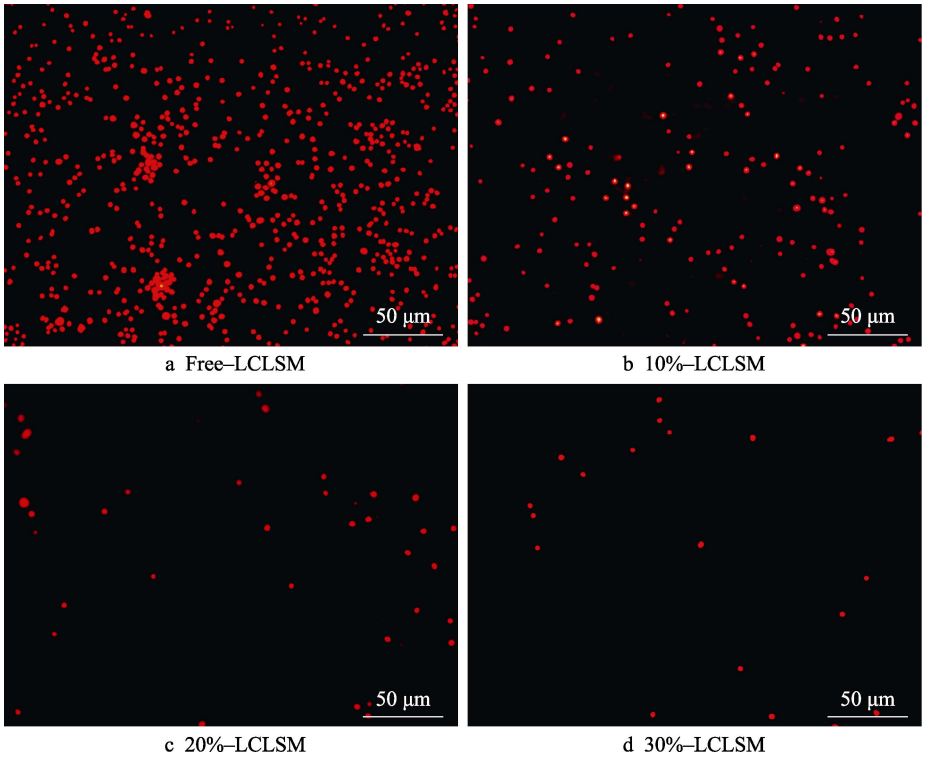
图 6　自润滑涂层的抗蛋白吸附能力

Fig.6 The resistance to BSA protein adsorption of self-lubricating coating

基于涂层良好的抗蛋白吸附性能，进一步选择典型的海洋污损藻类表征涂层的抗藻类黏附行为，结果如图 7 和图 8 所示。从图 7 可以看出，Free–LCLSM 样品表面黏附了大量的海藻，而当涂层黏结树脂中含有 LCLSM 时，涂层表面黏附的藻类数量明显降低，并且 LCLSM 含量越高，海藻黏附数量越低。图 8 为各类涂层表面黏附藻类统计情况，并以此为依据计算所制备有机硅基涂层的防污效率，防污效率计算见式（1）。

$$A_R = \frac{N_c - N_s}{N_c} \times 100\% \quad (1)$$

式中：A_R 为防污效率；N_s 为测试样品的黏附密度；N_c 为对照样 Free–LCLSM 的海藻黏附密度。结果表明，10%–LCLSM 涂层的防污效率为 75%，而当涂层黏结树脂中 LCLSM 质量分数高于 20%时，A_R 可达 97%以上。结合涂层抗蛋白黏附性能试验结果可知，具有特殊界面润湿性和光滑表面结构的自润滑涂层具有良好的抗生物污损能力。这种优异的防污性能归因于涂层表面大量存在的长链有机硅分子。有机硅分子低的极性、低的弹性模量和涂层特殊的浸润性使海水中污损物很难稳定地黏附在涂层表面，因此赋予自润滑涂层良好的防生物污损能力。



a Free–LCLSM　　b 10%–LCLSM

c 20%–LCLSM　　d 30%–LCLSM

图 7　孵化 24 h 以后自润滑涂层黏附海藻后的荧光显微照片

Fig.7 Fluorescence micrograph of self-lubricating coating adhering to algae after incubation for 24 hours

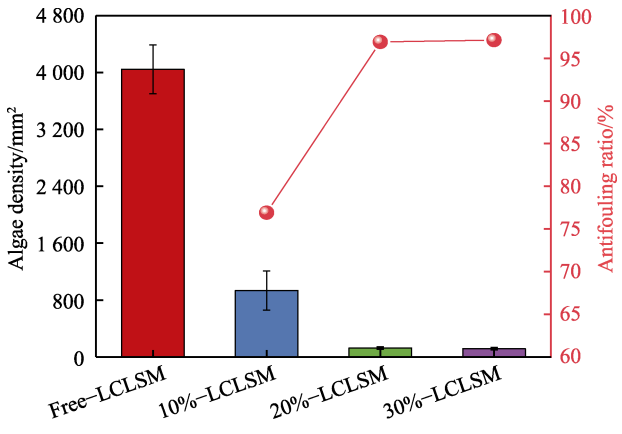


图 8　自润滑涂层表面藻类黏附密度及其防污效率

Fig.8 The relevant statistical adhesive algae densities and their antifouling ratios of self-lubricating coating

2.4　涂层的减阻性能

减小流体阻力对海洋防污涂层的实际应用具有重要的意义。因此，考虑到有机硅具有特殊的界面浸润特性，试验借助旋转流变仪构筑了特定的流场，测定了所制备自润滑涂层的流体减阻特性，结果如图 9a 所示。可以看出所有的样品在整个测试范围内，扭矩均随着剪切速率的增大而增大，而在相同的剪切速率下，涂层黏结树脂中 LCLSM 单体质量分数越高，测得的扭矩值越低，表明涂层具有降低固–液摩擦阻力的性能。涂层的减阻率的计算见式（2）。

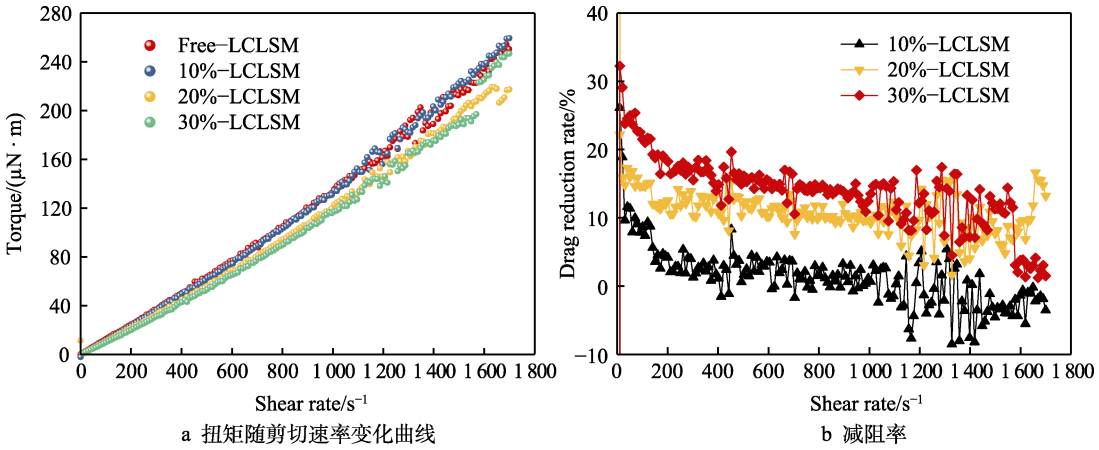
$$D_R = \frac{T_c - T_s}{T_c} \times 100\% \quad (2)$$

式中：D_R 为减阻率；T_s 为测试样品的扭矩；T_c 为对照组样品的扭矩。

从图 9b 可以看出，在整个表征过程中，10% LCLSM 涂层的流体减阻效果不佳。当有机硅单体含量进一步增加时，涂层流体减阻效果愈加明显，例如 20%–LCLSM 涂层的平均减阻率约为 12%，而 30%–LCLSM 涂层的平均减阻率更高（18%）。含有 LCLSM 的涂层具备特殊的润湿性和较低的表面粗糙度，这些性质有助于水流流经涂层表面时发生边界滑移[16,27]，因此涂层具有优异的减阻性能。

2.5　涂层的综合性能

生物污损受到诸如温度、海水盐度、光照强度、生物群落复杂程度等多种因素的共同影响，实验室无法完全模拟复杂多变的海洋环境，因此海洋挂片是验证防污涂层力学性能和防污效果最直接和有效的测试方法。在这项研究中，选择在微生物种类数目众多、水文条件符合国际防污涂层测试标准的深圳南澳海域进行了挂片试验，结果如图 10 所示，经过 1 个月



a 扭矩随剪切速率变化曲线　　b 减阻率

图 9　自润滑涂层的减阻测试

Fig.9 Drag reduction test of self-lubricating coating

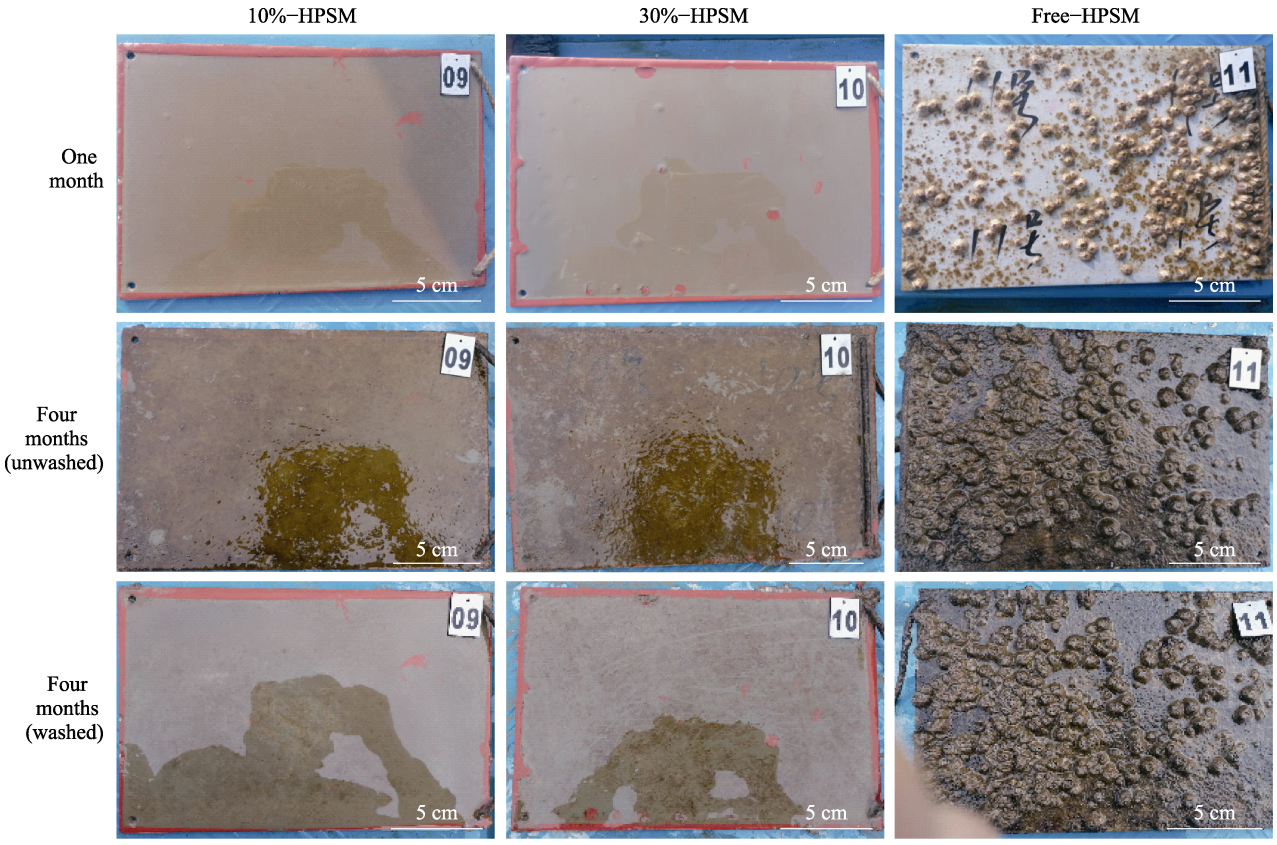


图 10　自润滑涂层的海洋挂片试验

Fig.10 The marine field test of self-lubricating coatings

挂片以后，对照组样品表面具有大量的藤壶幼虫和石灰虫黏附，而自润滑涂层表面光洁如新。4 个月以后对照样表面布满藤壶，且生物代谢物基本完全覆盖涂层表面，水流冲刷以后依旧难以看清涂层外观，而有机硅自润滑涂层虽然表面上有大量的黏液，但无明显藤壶等生物黏附，且经过水流冲刷后，涂层表面黏附的黏液大部分被完全冲洗掉，这表明该涂层具有良好的抗污和污损释放能力。此外，在整个测试过程中，涂层表面完整，没有起皮或者破损，这表明涂层具有良好的力学性能，以上试验结果进一步说明自抛光作用和长链有机硅引起的表面理化性质的协同作用赋予了自润滑涂层更加长效的防污能力。

3　结论

1）通过在自抛光丙烯酸树脂中引入线型有机硅长链分子，将界面自更新理念和有机硅优异的自润滑特性整合，成功制备了兼具海洋防污和流体减阻性能的海洋防护涂层。

2）尽管随着有机硅单体含量的增加，涂层硬度、结合力和耐冲击强度下降，但是润滑性能、防污、减阻性能持续变好。当有机硅单体质量分数超过 20% 时，其防污和减阻性能不会发生显著提升，平衡了涂层的力学性能（硬度、附着力、耐冲击性）和防污、减阻性能。此项研究涂层黏结树脂中 LCLSM 质量分数为 20%时，涂层的综合性能最佳。

3）海洋挂片试验进一步证明了涂层具有优异的海洋防污性能和机械稳定性，此外涂层制备过程中没有使用对其他非目标生物有害的防污剂，制备方法简单、绿色环保，这项研究提出了一种具有重要应用前景的海洋防污、减阻涂层的制备方法。

参考文献：

[1] ZHANG Jian-bin, WANG Xing-wei, ZHANG Chao-yang, et al. Self-Lubricating Interpenetrating Polymer Networks with Functionalized Nanoparticles Enhancement for Quasi-Static and Dynamic Antifouling[J]. Chemical Engineering Journal, 2022, 429: 132300.

[2] 杨建新, 董苗, 王雪梅, 等. 绿色海洋防污涂料技术及其研究进展[J]. 化学研究与应用, 2019, 31(10): 1723-1731.
YANG Jian-xin, DONG Miao, WANG Xue-mei, et al. The Research Progress of Green Marine Antifouling Coatings Technology[J]. Chemical Research and Application, 2019, 31(10): 1723-1731.

[3] DAFFORN K A, LEWIS J A, JOHNSTON E L. Antifouling Strategies: History and Regulation, Ecological Impacts and Mitigation[J]. Marine Pollution Bulletin, 2011, 62: 453-465.

[4] LI Y, ZHANG Z, WANG M, et al. Environmentally Safe, Substrate-Independent and Repairable Nanoporous Coatings: Large-Scale Preparation, High Transparency and Antifouling Properties[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2017, 5: 20277-20288.

[5] 楼彤, 白秀琴, 袁成清, 等. 船舶表面微结构防污技术研究进展[J]. 表面技术, 2019, 48(1): 102-113.
LOU Tong, BAI Xiu-qin, YUAN Cheng-qing, et al. Advances in Surface Microstructure Antifouling Technology for Ship Hull[J]. Surface Technology, 2019, 48(1): 102-113.

[6] 张云声, 周佳宇, 周欢, 等. 高性能有机硅海洋防污涂层研究进展[J]. 涂料工业, 2021, 51(11): 75-83.
ZHANG Yun-sheng, ZHOU Jia-yu, ZHOU Huan, et al. Research Progress in High Performance Silicone Based Marine Antifouling Coatings[J]. Paint & Coatings Industry, 2021, 51(11): 75-83.

[7] 潘健森, 谢庆宜, 马春风, 等. 生物降解高分子基海洋防污材料的研究进展[J]. 表面技术, 2019, 48(7): 185-192.
PAN Jian-sen, XIE Qing-yi, MA Chun-feng, et al. Progress in Biodegradable Polymer-Based Marine Antifouling Materials[J]. Surface Technology, 2019, 48(7): 185-192.

[8] 张治财, 齐福刚, 赵镍, 等. 海洋防污涂料/层技术研究现状及发展趋势[J]. 材料导报, 2019, 33(S2): 116-120.
ZHANG Zhi-cai, QI Fu-gang, ZHAO Nie, et al. A Review of the Research Status and Development Trend in Marine Antifouling Coating Technique[J]. Materials Reports, 2019, 33(S2): 116-120.

[9] 张海永, 孟宪林, 林红吉. 溶解型防污涂料动态性能研究[J]. 化学工程师, 2010, 24(1): 16-19.
ZHANG Hai-yong, MENG Xian-lin, LIN Hong-ji. Research of Dynamic Performance of Controlled Depletion Polymer Antifouling Coatings[J]. Chemical Engineer, 2010, 24(1): 16-19.

[10] 丁彤彤, 孙秀花, 高昌录. 自抛光防污涂料的研究进展[J]. 现代化工, 2021, 41(S1): 58-61.
DING Tong-tong, SUN Xiu-hua, GAO Chang-lu. Research Progress in Self-Polishing Antifouling Coatings[J]. Modern Chemical Industry, 2021, 41(S1): 58-61.

[11] 李春光. 含丙烯酸甲硅烷酯共聚物基自抛光防污涂料的研制[J]. 表面技术, 2017, 46(12): 6-10.
LI Chun-guang. Development of Self-Polishing Antifouling Paints Based on Silicone Acrylate Copolymer[J]. Surface Technology, 2017, 46(12): 6-10.

[12] 安雪莲, 董文建, 杨祥春, 等. 新型无锡自抛光海洋防污涂料的研究进展[J]. 材料研究与应用, 2021, 15(4): 423-431.
AN Xue-lian, DONG Wen-jian, YANG Xiang-chun, et al. Research Progress of New Tin-Free Self-Polishing Marine Antifouling Coatings[J]. Materials Research and Application, 2021, 15(4): 423-431.

[13] 艾孝青, 谢庆宜, 潘健森, 等. 天然产物基海洋防污涂料的研究进展[J]. 涂料工业, 2019, 49(6): 42-48.
AI Xiao-qing, XIE Qing-yi, PAN Jian-sen, et al. Progress in Natural Products Based Marine Antifouling Coa-

tings[J]. Paint & Coatings Industry, 2019, 49(6): 42-48.

[14] 蒋习民, 刘锦昆, 倪春花, 等. 基于多功能树脂的环境友好型防污涂料的制备及性能研究[J]. 中国涂料, 2020, 35(12): 39-44.
JIANG Xi-min, LIU Jin-kun, NI Chun-hua, et al. A Study on Preparation and Properties of Environmentally Friendly Antifouling Coatings Based on Multifunctional Resin[J]. China Coatings, 2020, 35(12): 39-44.

[15] 李忠正. 润滑剂可控释放型低表面能海洋防污涂料的设计、制备及性能研究[D]. 杭州: 杭州师范大学, 2020: 24-44.
LI Zhong-zheng. Design, Preparation and Properties of Low Surface Energy Marine Anti-Fouling Coating with Controlled Release of Lubricants[D]. Hangzhou: Hangzhou Normal University, 2020: 24-44.

[16] 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.

[17] 王林祥, 蔡跃庆. 硅油对低表面能有机硅防污涂料性能的影响[J]. 化工管理, 2021(9): 56-57.
WANG Lin-xiang, CAI Yue-qing. The Influence of Silicone Oil on the Properties of Low Surface Energy Organosilicon Antifouling Coating was Analyzed[J]. Chemical Enterprise Management, 2021(9): 56-57.

[18] 李敏, 韩龙, 郭旭虹, 等. 有机硅改性水性聚氨酯涂层的制备及其防污性能[J]. 功能高分子学报, 2021, 34(4): 379-386.
LI Min, HAN Long, GUO Xu-hong, et al. Preparation and Antifouling Properties of Silicon-Modified Waterborne Polyurethane Coatings[J]. Journal of Functional Polymers, 2021, 34(4): 379-386.

[19] 杨武芳, 程道仓, 张龙洲, 等. 二元协同两性防污涂层的制备及性能研究[J]. 涂料工业, 2016, 46(8): 23-27.
YANG Wu-fang, CHENG Dao-cang, ZHANG Long-zhou, et al. Preparation and Characterization of Binary Synergized Zwitterionic Antifouling Coating[J]. Paint & Coatings Industry, 2016, 46(8): 23-27.

[20] BRADY R F, SINGER I L. Mechanical Factors Favoring Release from Fouling Release Coatings[J]. Biofouling, 2000, 15(1/2/3): 73-81.

[21] 周佳骏, 李学玲, 李霞, 等. 有机硅改性环保海洋防污涂层的发展现状[J]. 涂料工业, 2016, 46(6): 75-80.
ZHOU Jia-jun, LI Xue-ling, LI Xia, et al. Progress in Silicone-Modified Environmental Friendly Marine Antifouling Coatings[J]. Paint & Coatings Industry, 2016, 46(6): 75-80.

[22] MAO Shi-hua, ZHANG Dong, HE Xiao-min, et al. Mussel-Inspired Polymeric Coatings to Realize Functions from Single and Dual to Multiple Antimicrobial Mechanisms[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2021, 13(2): 3089-3097.

[23] 贾宁, 代帅帅, 何光玲, 等. 水凝胶防污材料的表征方法[J]. 涂料工业, 2021, 51(9): 74-80.
JIA Ning, DAI Shuai-shuai, HE Guang-ling, et al. Characterization Method of Hydrogel Antifouling Materials[J]. Paint & Coatings Industry, 2021, 51(9): 74-80.

[24] 张文毓. 海洋微生物腐蚀研究进展[J]. 全面腐蚀控制, 2017, 31(1): 8-12.
ZHANG Wen-yu. Advances in the Study of Microbiologically Influenced Corrosion in Marine Environment[J]. Total Corrosion Control, 2017, 31(1): 8-12.

[25] SELIM M S, SHENASHEN M A, EL-SAFTY S A, et al. Recent Progress in Marine Foul-Release Polymeric Nanocomposite Coatings[J]. Progress in Materials Science, 2017, 87: 1-32.

[26] 秦立果, 杨浩, 董光能, 等. 柔性表面织构化在海洋装备减阻与防污上的应用[J]. 表面技术, 2019, 48(6): 150-157.
QIN Li-guo, YANG Hao, DONG Guang-neng, et al. Application of Textured Surface Flexible Materials in Drag Reduction and Antifouling of Marine Equipment[J]. Surface Technology, 2019, 48(6): 150-157.

[27] 孙卫红, 刘波, 晏欣. 聚氨酯–丙烯酸酯柔性壁的减阻性能[J]. 高分子材料科学与工程, 2017, 33(9): 59-64.
SUN Wei-hong, LIU Bo, YAN Xin. Drag Reduction Properties of Polyurethane-Poly(Acrylate) Hybrid Emulsions[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2017, 33(9): 59-64.

责任编辑：蒋红晨