

专题——海洋涂层技术

环保无铜自抛光防污涂料的制备与性能研究

刘轶龙, 王胜龙, 李春光, 方大庆, 吴建华

(厦门双瑞船舶涂料有限公司, 福建 厦门 361101)

摘要: **目的** 得到一种可以媲美传统含铜防污涂料防污效果的涂料配方, 且具有对海洋环境友好的特点。**方法** 首先筛选符合无铜涂料技术需求的环保型防污剂, 并进行涂料配方研究, 得到最优环保无铜防污涂料配方。**结果** 设计开发的 2 组不同防污剂复配无铜自抛光防污涂料, 其实际防污效果可以达到中期效防污涂料的评价标准, 在实际防污效果上可以媲美 3 年期效以 Cu_2O 为主防污剂的传统含铜自抛光防污涂料。2 组防污剂复配配方为 Ecomea/Dcoit 及 Ecomea/ZnPT, 采用上述 2 种防污剂进行质量比 1:1 的防污剂复配, 具有 $1+1>2$ 的实际防污效果, 并且在具有较好实际防污效果的同时, 具备可以在海水中实现快速降解的优异环境友好性。在无铜涂料配方体系下, 中期效防污涂料 (3 年) 中丙烯酸锌树脂的最佳配方含量为 40%~50% (湿重)。**结论** 环保无铜防污涂料的各项性能良好, 具有广谱、高效的防污效果。

关键词: 无铜; 自抛光; 防污剂; 浅海挂板; 环境友好; 性能优异

中图分类号: TQ633 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2017)12-0001-05

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2017.12.001

Preparation and Performance of Environment-friendly Copper-free Self-polishing Antifouling Paints

LIU Yi-long, WANG Sheng-long, LI Chun-guang, FANG Da-qing, WU Jian-hua

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

ABSTRACT: This work aims to obtain a marine environment-friendly copper-free antifouling paint formula which rivals traditional copper antifouling paint. Environment-friendly antifoulant conforming to the technical demand of copper-free paint was selected firstly, coating formula was studied to obtain the optimal formula of environment-friendly copper-free antifouling paint. The two different antifoulants compounding copper-free self-polishing antifouling paint meet the evaluation standard of mid-potency antifouling paint, and can rival the 3 years potency traditional copper antifouling paint. Formula of the two groups is Ecomea/Dcoit and Ecomea/ZnPT, respectively. For the antifoulant being compounded by the 2 antifoulants with mass ratio of 1:1, the practical antifouling effect is $1+1>2$. These two antifoulants have good practical anti-fouling effect and exhibit excellent environmental friendliness as they can degrade rapidly in seawater. The optimum formula content of acrylic zinc resin is 40%~50% (wet weight) in mid-potency antifouling paint in the copper-free antifouling paint formulation system. Various properties of the environment-friendly copper-free antifouling paint were good. The paint had broad spectrum, high efficiency and

收稿日期: 2017-07-25; 修订日期: 2017-10-25

Received: 2017-07-25; Revised: 2017-10-25

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: 刘轶龙 (1988—), 男, 硕士, 主要研究方向为海洋防腐蚀防污涂层材料及评价方法。

Biography: LIU Yi-long (1988—), Male, Master, Research focus: marine anticorrosive and antifouling coatings and performance test method.

通讯作者: 吴建华 (1963—), 男, 博士, 研究员, 主要研究方向为海洋防腐蚀防污涂层材料、腐蚀电化学和材料环境试验。

Corresponding author: WU Jian-hua (1963—), Male, Doctor, Researcher, Research focus: marine anticorrosive and antifouling coatings, corrosion electrochemistry and environmental test of materials.

excellent antifouling effect.

KEY WORDS: copper free; self-polishing; antifoulant; raft test; environment friendly; excellent performance

自 2008 年国际海事组织 (IMO) 全面禁止使用有机锡自抛光型防污涂料以来, 研发环保型防污涂料便成为了海洋防污涂料研究的热门课题^[1]。

现阶段, 丙烯酸锌含铜防污涂料的应用最为广泛, 这种防污涂料仍然主要采用 Cu_2O 作为主防污剂^[2], 用 Cu_2O 的毒性来抑制或杀死污损生物来达到防污目的, 但是铜离子在海水中的积累不利于海洋环境, 其应用和环保等问题已引起多方关注, 一些国家和组织正对其进行深入广泛研究。此外, 研究人员还发现 Cu_2O 也会像有机锡一样在很多海洋生物体内沉积, 带来严重的环境保护问题^[3]。目前, 瑞典东海岸已经禁止 Cu_2O 在游艇防污涂料中使用, 其他有些国家对防污涂料产品的铜渗出速率也有所限制, 美国的一些州也在考虑限制使用 Cu_2O ^[4]。所以, 目前开发无铜防污涂料成为了新的研究热点^[5]。

无铜防污涂料最明显的优势就是环保性更优, 但是缺点也十分明显: 首先其成本更高; 其次其实际防污效果没有以 Cu_2O 为主防污剂的防污涂料实际防污效果好^[6]; 再者截止目前为止, 其环保防污剂的广谱性还不能和 Cu_2O 媲美, 常常需要多种有机防污剂复配使用, 才能保证防污涂料的防污效果^[7]。

本文的成膜物质选用丙烯酸锌树脂, 防污剂选用通过欧盟 BPD (欧盟生物灭杀剂法规) 及美国 EPA (美国环境保护署) 登记认证的环保型防污剂, 包括 Ecomea (2-(对-氯苯基)-3-氰基-4-溴基-5-三氟甲基-吡咯)、ZnPT (吡啶硫酮锌)、Dcoit (4,5-二氯代-2-正辛基-4-异噻唑啉-3-酮)^[8]。通过环保防污剂的复配及防污涂料配方的筛选评价, 得到可以媲美中期效 (3 年) 含铜自抛光防污涂料实际防污效果的中期效 (3 年) 无铜环保防污涂料。

由于上述环保型防污剂均可以在海水中迅速降解, 对海洋环境的影响程度较低, 具有优异的环保性能, 故采用上述防污剂进行复配研究, 并以其配方进行无铜防污涂料的制备, 最后进行防污效果评价。实验结果表明所制备的无铜防污涂料既具有优异的防污效果, 也可以满足完全不含 Cu_2O 的环保性能, 是一种具有良好环保性能和防污效果的无铜自抛光防污涂料。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

试剂为: 丙烯酸锌树脂、氧化锌、铁红、滑石粉、

钛白粉、聚酰胺蜡、二甲苯、ZnPT (吡啶硫酮锌)、Ecomea (2-(对-氯苯基)-3-氰基-4-溴基-5-三氟甲基-吡咯)、Dcoit (4,5-二氯代-2-正辛基-4-异噻唑啉-3-酮)。

仪器: 粘度计, DV-C 型, 美国 Brookfield 公司; 电子天平, BSA224S-CW 型, 德国 Sartorius 公司; 高速分散机, 上海现代环境工程技术研究所。

1.2 防污剂复配及涂料制备

为了快速评价出不同防污剂配比的实际防污效果, 采用较高锌含量的丙烯酸锌树脂为成膜物质, 采用总防污剂减半的涂料配方进行涂料制备, 并进行实海挂板评价。在一个海生物生长旺季的评价周期内, 对多组不同防污剂复配的实海挂板效果进行评价, 得到防污效果最佳的防污剂复配结果, 并将其作为无铜自抛光防污涂料的防污剂^[9,10]。

环保防污涂料的制备工艺: 在料罐中加入丙烯酸锌树脂, 在搅拌的情况下依次加入颜填料、溶剂、防污剂。高速分散均匀后, 加入玻璃珠进行研磨。待细度达到 $\leq 80 \mu\text{m}$ 后, 加入触变剂聚酰胺蜡, 分散均匀即完成涂料的制备。

1.3 性能评价

对涂料黏度、弯曲性、附着力、抗冲击性及耐淡水海水浸泡性进行实验室检测。

实海防污性能是防污涂料的一项重要性能指标, 即在实际海洋环境中进行涂料抑制污损生物附着能力的考察。实验样板首先进行表面喷砂处理, 达到 Sa2.5 级。然后喷涂防腐涂料 725-H44-61 至干膜厚度达到 $250 \mu\text{m}$, 24 h 后喷涂连接漆 725-HB53-3 至干膜厚度达到 $80 \mu\text{m}$, 24 h 后喷涂防污涂料至干膜厚度达到 $250 \mu\text{m}$, 完成样板喷涂工作。

2 结果与讨论

2.1 防污剂的复配研究

在保证防污剂总含量相同的情况下, 对 Ecomea、ZnPT、Dcoit 三种防污剂按照质量比 1:1 进行两两复配, 并在海生物生长旺季对实海挂板结果进行分析评价, 评价标准为 GB/T 5370—2007《防污漆样板浅海浸泡试验方法》, 其评分结果见表 1。

从上述结果可以得到, 防污剂单独使用时的实际防污效果均较差, 防污剂复配使用时的防污效果较好。防污效果最优的复配组合为 Ecomea/ZnPT, 而 ZnPT/Dcoit 复配组合的防污效果较差。

表 1 防污剂复配评价结果评分表
Tab.1 Marl sheet of antifoulant compounding evaluation result

防污剂	评分							
	1 st 月	2 nd 月	3 rd 月	4 th 月	5 th 月	6 th 月	7 th 月	8 th 月
Econea/Dcoit	100	95	90	85	85	80	80	—
Dcoit/ZnPt	100	90	85	80	—	—	—	—
Econea/ZnPT	100	100	100	95	90	85	85	80
Econea	95	90	85	85	80	—	—	—
Dcoit	95	90	85	80	80	—	—	—
ZnPT	85	80	80	—	—	—	—	—

防污剂复配试验的结果表明，不同环保防污剂的防污效果相差很大，防污剂复配后的实际防污效果会出现 1+1<2 或 1+1>2 的情况，即两种防污剂复配后对实际防污效果可能会出现减弱作用，也可能出现增强作用。

环保型防污剂在海水中均会出现快速降解的现象，而且目前对高效有机防污剂实际渗出率的测试方法还不完善，再加上海洋污损生物的多样性和海洋生物环境的复杂性，导致目前对于防污剂的复配选择还是要进行实际海洋防污性能试验评价，才能得到比较确切和有说服力的试验结果。

2.2 无铜自抛光防污涂料配方研究

自抛光防污涂料的抛光率是影响其防污性能的重要因素，而涂料中丙烯酸锌树脂含量则是决定涂料抛光率的重要因素^[11]。

根据自抛光防污涂料的配方设计经验，3 年期效的自抛光防污涂料，其抛光率的最佳控制指标在 4~6 μm/month^[12,13]。由于无铜涂料中的防污剂总含量远远小于含铜涂料中的防污剂含量，因此含铜涂料中树脂含量的配方设计经验无法应用于无铜涂料。为使无铜自抛光防污涂料的抛光率满足 3 年期效自抛光防污涂料的设计指标，设计多组不同树脂含量的涂料配方，通过实验室测试装置分析其抛光率，得到无铜涂料中丙烯酸锌树脂的最佳含量范围。

采用实验室抛光率测试装置，模拟 15 节航速条件，连续测试 3 个月，得到的树脂含量（全文中的含量均以质量分数计）与涂料抛光率的关系^[14]，见表 2。

由表 2 可见，当树脂含量<40%时，渗出层形成期的抛光率（以第 1 个月的抛光厚度计算，下同）为 3 μm/month 左右，抛光稳定期的抛光率（以第 3 个月的抛光厚度计算，下同）<4 μm/month，渗出层形成期及抛光稳定期的涂料抛光率均较低，防污剂的释放不足。当树脂含量>50%时，渗出层形成期的抛光率达到了 10 μm/month 以上，抛光稳定期的抛光率>8 μm/month，渗出层形成期及抛光稳定期的抛光率均偏大，防污剂释放过快，将导致涂层过早失效。树脂含量在 40%~50%

时，渗出层形成期的抛光率在 5~8 μm/month，抛光稳定期的抛光率在 4~6 μm/month 左右，均较为满足无铜涂料的抛光率设计需要^[15]。因此，确定丙烯酸锌树脂在制备涂料中的总含量为 40%~50%。

表 2 丙烯酸锌树脂含量与涂料抛光率关系
Tab.2 Relationship between zinc acrylic resin content and paint polishing rate

树脂 含量/%	涂层抛光厚度/μm								抛光率/ (μm/month)
	5 d	10 d	15 d	20 d	30 d	60 d	90 d		
20	0	0	1	2	3	4	5		1.7
30	0	0	2	3	3	6	8		2.7
40	0	1	3	4	5	8	12		4
45	1	1	4	6	7	13	18		6
50	1	2	5	7	8	14	19		6.3
55	2	4	7	10	12	18	26		8.7
60	2	5	8	12	16	22	30		10

结合前文中对防污剂复配比例及含量的研究，对无铜涂料配方进行确定，如表 3 所示。

表 3 涂料配方表
Tab.3 Formulation of paint

成分	质量分数/%
丙烯酸锌树脂	40~50
环保防污剂(ZnPT/Econea, Dcoit/Econea, ZnPT/Dcoit)	10~15
颜填料	30~40
助剂	1~2
溶剂	5~10

2.3 涂料的实验室性能评价

选择 4 组防污涂料进行实验室性能评价：1 组采用 Econea/ZnPT 为防污剂的防污涂料 CFAF-001；2 组采用 Econea/Dcoit 为防污剂的防污涂料 CFAF-002；3 组采用 Econea/ZnPT 为防污剂，但防污剂含量为 CFAF-001 防污剂含量 80%的防污涂料 CFAF-003；4 组采用铜含量为 40%的含铜自抛光防污涂料 AF012。

其中,耐浸泡性(半浸)实验方法为:防污漆配套涂装于钢板上,干燥 7 天后,将样板一半浸入淡水中,一半暴露于空气中,浸泡 2 个月,观察漆膜开裂情况。耐浸泡性(常温浸泡、低温干燥)实验方法为:防污漆配套涂装于钢板上,干燥 7 天后,常温海水浸泡 2 个月,0℃下干燥 3 天,检查漆膜破损情况。耐淡水浸泡实验方法为:防污漆配套涂装于钢板上,干燥 7 天后,常温淡水浸泡 6 个月,检查漆膜破损情况。

实验室性能检测结果见表 4,由表可知,无铜涂

料的各项物理性能表现良好,相比含铜涂料,其在耐淡水浸泡性、附着力等级及耐浸泡性(半浸)等方面表现更加优异。

此外,大部分含铜涂料配方中的氧化亚铜含量较高,树脂含量较低,使其容易在长期的淡水浸泡或干湿交替浸泡环境下出现开裂甚至从中间漆表面剥落的现象,而无铜涂料中的树脂含量较高,防污剂含量较低,使其具有较好的耐淡水浸泡性能和耐干湿交替浸泡性能。

表 4 涂料物理性能检测结果
Tab.4 Results of paint physical properties test

性能	CFAF-001	CFAF-002	CFAF-003	AF012	评价方法
流挂性	355	350	325	325	GB/T 9264—1988
弯曲性/mm	4	4	4	6	GB/T 6742—2007
耐冲击性(15 cm)	通过	通过	通过	未通过	GB/T 20624.1—2006
附着力/级	0	0	0	2	GB/T 9286—1988
耐浸泡性(半浸)	漆膜完好	漆膜完好	漆膜完好	小面积破损	—
耐浸泡性(常温浸泡,低温干燥)	漆膜完好	漆膜完好	漆膜完好	漆膜完好	—
耐淡水浸泡	漆膜完好	漆膜完好	漆膜完好	漆膜起泡	—

2.4 涂料浅海挂板性能测试结果

防污涂料浅海挂板实验选择在厦门海水环境试验站进行,该试验站创立于 1958 年,实验海域属于东海海域,年平均水温 20.9℃,溶解氧体积浓度 5.3 mL/L,盐度 27%,pH 值 8.2,平均潮差 3.84 m,海水平均流速 0.2 m/s,属典型的亚热带海洋气候,具有海洋生物生长十分旺盛的特点。

将 CFAF-001 涂料、CFAF-002 涂料、CFAF-003 涂料、AF012 涂料、AF1 溶蚀型防污涂料及空白对照样板(Blank)进行浅海挂板实验,对比环保无铜自抛光防污涂料在实际海水环境下的防污效果。

实验时间从 2015 年 3 月份开始,即厦门海域海生物生长旺季的开端,试验时间截止到 2017 年 1 月 11 日,挂板时间 22 个月,经历两个海生物生长旺季。实验结果见图 1,其评分情况见表 5。

从浅海挂板实验结果中可以得到,采用 2 种不同防污剂复配体系的环保无铜自抛光防污涂料,在厦门海域两个海生物生长旺季的浅海浸泡实验后,大部分漆膜表面仅有少量海泥附着。根据国标 GB/T 6822—2014《船体防污防锈漆体系》,可以认定经历两个海生物生长旺季浅海挂板试验的防污漆为中期效防污涂料。中期效防污涂料的防污期效为 3~5 年。

无铜自抛光防污涂料与含铜自抛光涂料、传统溶蚀型涂料的实际防污效果相当,证明环保无铜自抛光涂料在满足完全不含有 Cu₂O 的环保情况下,其实际防污效果也可以媲美含铜涂料的实际防污效果,并且其为中期效防污涂料。

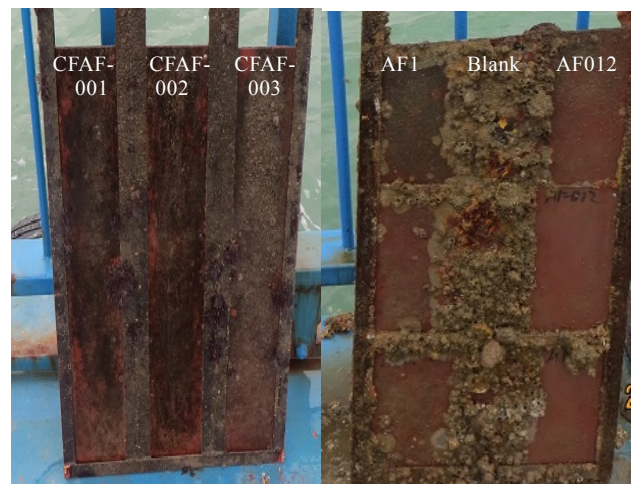


图 1 防污涂料浅海挂板实验图片

Fig.1 Pictures of raft test

表 5 防污涂料浅海挂板实验评分表
Tab.5 Mark sheet of antifouling paint raft test

涂料	CFAF001	CFAF002	CFAF003	AF1	Blank	AF012
评分	95	95	85	80	—	90

从实海挂板结果还可以得到,具有相同防污剂复配比例,但是防污剂用量较低的防污涂料 CFAF-003,防污效果下降明显。

3 结论

1) 通过防污剂复配比例及含量的筛选、防污涂料配方中树脂含量的筛选、抛光率的测试,得到两组

不同防污剂复配的无铜自抛光防污涂料, 其实际防污效果可以达到中期效防污涂料的评价标准, 在实际防污效果上可以媲美 3 年期效以 Cu_2O 为主防污剂的自抛光防污涂料。

2) 通过防污剂复配筛选及评价试验, 得到 2 组防污剂复配配方, 分别为 Econeal/Dcoit 及 Econeal/ZnPT。采用上述两种防污剂进行质量比 1:1 的防污剂复配, 具有 $1+1>2$ 的实际防污效果, 并且在具有较好实际防污效果的同时, 具备可以在海水中实现快速降解的优异环境友好性。

3) 通过对不同树脂含量的无铜涂料进行抛光率测试, 得到在无铜涂料配方体系下, 中期效防污涂料 (3 年) 中丙烯酸锌树脂的最佳含量为 40%~50% (湿重)。

参考文献:

- [1] 刘登良. 海洋涂料与涂装技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2002.
LIU Deng-liang. Marine Coatings and Painting Technology[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2002.
- [2] GU Ji-Dong. Microbiological Deterioration and Degradation of Synthetic Polymeric Materials: Recent Research Advances[J]. International Biodeterioration & Biodegradation, 2003, 52(2): 69-91.
- [3] 刘铁龙. 以丙烯酸锌树脂为成膜物质的环保自抛光防污涂料的合成及性能研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工程大学, 2014.
LIU Yi-long. Preparation and Research of Eco-friendly Self-polishing Zinc-acrylate Antifouling Paints[D]. Harbin: Harbin Engineering University, 2014.
- [4] 庄立. 丙烯酸锌自抛光防污涂料的研究[D]. 大连: 大连交通大学, 2007.
ZHUANG Li. Research of Zinc Acrylate Copolymer Self-polishing Antifouling Paint[D]. Dalian: Dalian Jiaotong University, 2007.
- [5] 黄宗国, 蔡如星. 海洋污损生物及其防除[J]. 北京: 海洋出版社, 1984.
HUANG Zong-guo, CAI Ru-xing, et al. Marine Fouling Organisms and Prevention[M]. Beijing: China Ocean Press, 1984.
- [6] HOLM E R, HASLBECK E G, HORINEK A A. Evaluation of Brushes for Removal of Fouling from Fouling Release Surfaces: Using a Hydraulic Cleaning Device[J]. Biofouling, 2003, 19: 297-301.
- [7] 黄运涛, 彭乔. 海洋生物污损的防治方法及研究进展[J]. 全面腐蚀控制, 2004, 18(1): 3-5.
HUANG Yun-tao, PENG Qiao. The Prevention Method and Research Development of Marine Fouling[J]. Overall Corrosion Control, 2004, 18(1): 3-5.
- [8] 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]. Marine and Heavy-duty Anticorrosion Coatings and Application, 2010, 25(8): 24-30.
- [9] 李春光, 黄杰, 王胜龙. 一种可降解防污树脂的制备方法及其用途: 中国, 201610682362[P]. 2016-08-17.
LI Chun-guang, HUANG Jie, WANG Sheng-long. Preparation and Application of Degradable Antifouling Polymer: Chinese, 201610682362[P]. 2016-08-17.
- [10] 于良民. 环境友好型丙烯酸树脂的合成及其在海洋防污涂料中的应用研究[D]. 青岛: 中国海洋大学, 2004.
YU Liang-min. The Research on the Synthesis of Environmentally Friendly Acrylic Resin and Its Application in Marine Antifouling Coatings[D]. Qingdao: Ocean University of China, 2004.
- [11] YEBRA D M, KIIL S, DAM-JOHANSEN K, et al. Reaction Rate Estimation of Controlled-release Antifouling Paint Binders: Rosin-based Systems[J]. Progress in Organic Coatings, 2005, 53: 256-275.
- [12] YAO J H, CHEN S S, MA C F, et al. Marine Anti-biofouling System with Poly(ϵ -caprolactone)/Clay Composite as Carrier of Organic Antifouling[J]. J Mater Chem B, 2014, 2: 5100-5106.
- [13] KIIL S, WEINELL C E, PEDERSEN M S, et al. Analysis of Self-polishing Antifouling Paints Using Rotary Experiments and Mathematical Modeling[J]. Ind Eng Chem Res, 2001, 40: 3906-3920.
- [14] 任润桃, 梁军. 海洋防污涂料发展现状与研究趋势[J]. 材料开发与应用, 2014, 29(1): 1-8.
REN Run-tao, LIANG Jun. Marine Antifouling Coatings: Development and Trends[J]. Development and Application of Materials, 2014, 29(1): 1-8.
- [15] 舒礼伟, 韩娇, 刘铁龙, 等. 无铜交联型丙烯酸锌防污树脂的研究[J]. 化学工程师, 2013, 27(12): 4-5.
SHU Li-wei, HAN Jiao, LIU Yi-long, et al. Study on Copper-free Zinc-acrylate Antifouling Coatings[J]. Chemical Engineer, 2013, 27(12): 4-5.