

溶蚀型海洋防污涂料制备及其性能

于雪艳^{1,2}, 高鹏^{1,2}, 陈正涛^{1,2}, 康思波^{1,2}, 张华庆^{1,2}, 王效军^{1,2},
刘术辉^{1,2}, 丛巍巍^{1,2}, 张凯^{1,2}, 桂泰江^{1,2}

(1.海洋化工研究院, 山东 青岛 266071; 2.海洋涂料国家重点实验室, 山东 青岛 266071)

摘要:目的 合成具有溶蚀性能的丙烯酸基体树脂, 用该树脂制备中期效短期效溶蚀型海洋防污涂料。方法 自
由基聚合法合成具有溶蚀性能的丙烯酸基体树脂, 用该基体树脂配以市场价格较便宜性价比较高的有机类
防污剂代森锌、吡啶硫酮锌、敌草隆等, 颜填料, 助剂等制备溶蚀型海洋防污涂料。通过实海挂板试验、
耐淡水浸泡测试、涂层微观样貌对涂层进行表征。结果 丙烯酸基体树脂聚合物的数均分子量控制在 25 000
左右较为合适, 即聚合反应温度控制在 110 ℃, 引发剂用量为 4 份时较为合适。羧酸单体的含量为 25%~30%
时, 基体树脂具有较好的溶蚀性能。制备的溶蚀型防污涂料经 24 个月实海挂板试验验证, 具有优异的防污
期效, 经过 12 个月淡水浸泡, 涂层不起泡、不脱落。防污涂层表面微观样貌表征, 基体树脂的溶蚀性能,
防污剂溶出后, 涂层表面粗糙度增大, 表面留有孔洞。结论 该溶蚀型防污涂料具有优异的防污性能, 能够
防止海洋附着生物对船底和其他海洋设施的污损, 可适用于中小型渔船对短期效海洋污损防护需求。

关键词: 溶蚀型防污涂料; 淡水浸泡; 羧酸; 渔船防污涂料

中图分类号: TG172 文献标识码: A 文章编号: 1001-3660(2023)09-0247-06

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2023.09.021

Preparation and Performance Investigation of Ablative Marine Antifouling Coating

YU Xue-yan^{1,2}, GAO Peng^{1,2}, CHEN Zheng-tao^{1,2}, KANG Si-bo^{1,2}, ZHANG Hua-qing^{1,2},
WANG Xiao-jun^{1,2}, LIU Shu-hui^{1,2}, CONG Wei-wei^{1,2}, ZHANG Kai^{1,2}, GUI Tai-jiang^{1,2}

(1. Marine Chemical Research Institute, Shandong Qingdao 266071, China;

2. State Key Laboratory of Marine Coatings, Shandong Qingdao 266071, China)

ABSTRACT: With the progress of human society and the continuous development and updating of marine coating technology, tin-free self-polishing antifouling coating technology has gradually become the mainstream technology of biofouling protection after many product updates and iterations. However, in some cases such as small and medium-sized fishing boats, the application method is mostly roller coating. The single-coating film is thin. The ship owners mostly use the tidal range time for application, and the application time is tight, so it is difficult to meet the requirements of conducting roller coating twice. Even if it can be roller coated twice, the film thickness is difficult to meet the requirements. Self-polishing antifouling coatings have high requirements for film thickness, and the required film thickness must be reached to ensure the antifouling performance. In addition, the cost of self-polishing antifouling coating is high, so it is not suitable for small and medium-sized fishing boats. At this time, the ablative type antifouling coating shows its advantages. In response to market demand, the work aims to develop an

收稿日期: 2022-07-12; 修订日期: 2023-03-16

Received: 2022-07-12; Revised: 2023-03-16

引文格式: 于雪艳, 高鹏, 陈正涛, 等. 溶蚀型海洋防污涂料制备及其性能[J]. 表面技术, 2023, 52(9): 247-252.

YU Xue-yan, GAO Peng, CHEN Zheng-tao, et al. Preparation and Performance Investigation of Ablative Marine Antifouling Coating[J]. Surface Technology, 2023, 52(9): 247-252.

ablative type antifouling coating, which can meet the needs of small and medium-sized ships. An acrylic matrix resin with ablative property was synthesized and used to prepare the ablative marine antifouling coating. The acrylate matrix resin with ablative properties was synthesized by radical polymerization. The hydrogen ion electrolyzed from the carboxylic acid group of the side group of the matrix resin slowly dissolved with the hydroxide ion in seawater. The bactericide in the antifouling coating slowly dissolved into the seawater to prevent marine organisms from adhering. In order to ensure the ablative performance of the matrix resin, the hydrogen ions electrolyzed from the carboxylic acid group of the matrix resin must reach certain content. The amount of acrylic acid or methacrylic acid used must be within the appropriate range. The antifouling coatings were prepared with this resin and organic antifouling agent Zineb, ZnPT, A6, and other materials such as fillers, additives, etc. The coating was characterized by means of real sea test, resistance to fresh water immersion and, microscopic appearance test. Experimental results indicated that the resin would meet the requirements under the following conditions of 4.0% initiator, 110 °C reaction temperature and average molecular weight of the resin of 25 000. The content of other soft and hard polymerized monomers was fixed. Experimental results indicated that when the content of carboxylic acid monomer was 25%-30%, the matrix resin had better ablative performance. The antifouling coating had excellent antifouling property after 24 months on real sea test. The antifouling coating did not blister or fall off after 12 months of immersion in fresh water. The characterization of the micro appearance of the antifouling coating surface showed that the ablative performance of the matrix resin and the surface roughness of the coating increased and holes were left on the surface after the antifouling agent was dissolved. The marine antifouling coating with ablative property has excellent antifouling properties, can protect marine organisms from fouling the boat bottom and other marine installations. It can be applied to small and medium-sized fishing boats for short-term marine pollution protection.

KEY WORDS: ablative anti-fouling coating; fresh water immersion; carboxylic acid; anti-fouling coating of fishing boats

防污涂料是应用于海上水下设施表面的一种特殊海洋涂料,用于防止海洋生物的污染和粘附,保持设施表面光滑明亮^[1-3]。随着人类社会的进步和海洋涂料技术的不断发展和更新,无锡自抛光防污涂料技术经过多次产品更新和迭代,已逐渐成为污损防护主流技术,用以海中水下设施设备的防污损防护^[4-7]。但是在有些情况下比如中小型渔船,施工方式大都为滚涂,滚涂单道漆膜膜厚很薄,且船主大都利用潮差时间施工,施工时间紧张,很难满足滚涂两道的要求,即便能滚涂两道,膜厚也很难达到要求。而自抛光类防污涂料对漆膜厚度要求较高,必须达到要求的膜厚才能保证防污期效^[8-10]。并且自抛光类防污涂料成本较高,因此对于中小型渔船是不适宜用自抛光类防污涂料,此时溶蚀型防污涂料就显现出其优势。应市场需求,本文研制了一种溶蚀型防污涂料,可满足中小型船舶需求。

1 试验

1.1 主要原材料

树脂为自合成溶蚀型基体树脂。防污剂有氧化亚铜、ZnPT、CuPT 等,颜填料有沉淀硫酸钡、滑石粉、氧化铁红、氧化锌等,助剂有抗流挂助剂、分散剂、防沉剂、增塑剂等。

1.2 仪器设备

主要仪器包括:电子天平 BS323,梅特勒托利

多公司;涂料快速分散搅拌多用机,上海天辰现代环境工程技术研究所;合成装置,自制,采用 1 L 四口瓶,配以冷凝管、搅拌、温度计、滴加装置和加热设备;P-6 探针式表面台阶测试仪,美国 KLA Tencor 公司;KH-7700 型三维数字显微镜,日本 Hirox 公司。

1.3 试验内容

1.3.1 溶蚀型基体树脂的制备、表征

基体树脂合成步骤:带有搅拌装置、冷凝装置、滴加装置、温度计的四口圆底反应瓶,按设计使用量称量部分溶剂和混合单体,升温至 110 °C,将丙烯酸或甲基丙烯酸与余下的其他单体和部分引发剂按使用比混合均匀,滴加到四口反应瓶中,3.0~3.5 h 内滴加混合单体完毕,保持反应温度 110 °C,0.5 h 内补滴加完剩余剩余的引发剂和溶剂,保持该反应温度 2.5 h,降低温度 50 °C 以下,放出聚合物,制备得到溶蚀型基体树脂。流程图如图 1 所示。

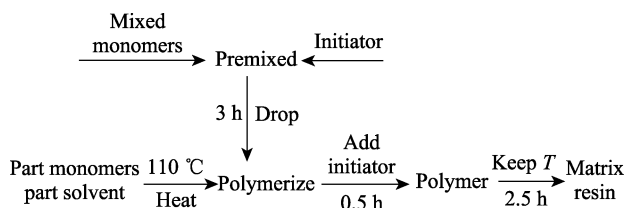


图 1 基体树脂合成流程图

Fig.1 Synthesis process of matrix resin

1.3.2 溶蚀型防污涂料的设计、配制、测试

按照设计配方比例称取上述自制备的溶蚀型基体树脂、抗沉降助剂、流变助剂等混合均匀, 使用高速搅拌机预分散 15 min, 再加入设计配方量的防污剂、颜填料和溶剂等, 高速搅拌机搅拌均匀, 再用涂料快速分散研磨机研磨至细度 $\leq 50 \mu\text{m}$, 过滤, 制得溶蚀型海洋防污涂料样品, 备用。经过实海挂板试验验证筛选, 确定防污涂料最优组成。

1.3.3 溶蚀型防污涂料浅海浸泡防污性能试验及其他性能测试。

顾名思义防污涂料最主要的性能就是防污期效, 浅海浸泡挂板是评价防污漆防污性能的重要手段。辅助耐淡水浸泡物理机械性能及其他性能测试, 对防污涂料进行综合评价。

1.4 测试方法

文章中用到的测试方法参照相关国标测试方法进行。

1) GB/T 5370—2007《防污漆样板浅海浸泡试验方法》: 浅海挂板是评价防污漆防污性能的重要手段, 即将防污漆样品浸入浅水中, 定期记录并比较污损生物在实验样品和空白样品上的附着情况, 以评价防污漆的性能。本标准规定了浅海浸泡样品的制备、试验程序的实施和性能评价。该方法的评价结果比较直观, 但是测试时间较长。

2) GB/T 9274—1988《色漆和清漆 耐液体介质的测定》: 淡水与海水的渗透压不同, 淡水更容易渗透到漆膜中, 进行此项检测目的是为了试验所研制的防污涂料是否适合在淡水区中使用。将涂装本文研制的防污涂层样板浸泡在去离子水中 12 个月, 观察样板表面是否有起泡、脱落等现象。

2 结果与分析

2.1 基体树脂结构及羧酸含量的确定

2.1.1 基体树脂结构

基体树脂其中的一个结构单元如图 2 所示。

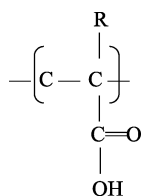


图 2 树脂结构单元
Fig.2 Structural unit of resin

R 为氢原子或甲基。基体树脂侧基的羧基团电解出的氢离子 (H^+) 与海水中的氢氧根离子 (OH^-) 慢慢发生溶蚀作用, 使得防污涂层中的杀菌剂缓慢溶

解到海水中, 达到防止海洋生物附着的效果。为了保证基体树脂的溶蚀性能, 基体树脂羧基团上电解出的氢离子必须达到一定的含量才可以, 丙烯酸或甲基丙烯酸的使用量需要在适当的范围内。

丙烯酸基体树脂分子量过大, 涂层物理机械性能增加, 但溶蚀速率降低。丙烯酸基体树脂的分子量过小, 涂层物理机械性能较差, 但溶蚀速率增加。①—⑤为采用不同数均分子量丙烯酸基体树脂聚合物制备防污涂料, 进行实海挂板试验验证, 实际青岛北海海域挂板 24 个月防污效果如图 3 所示。



图 3 静态浅海浸泡样板 24 个月防污效果
Fig.3 Antifouling effect of sample plate after static shallow water immersion for 24 months

通过实海挂板试验验证②#基体树脂防污效果最优, 综合考虑涂层的物理机械性能与溶蚀速率调控, 通过实海挂板试验验证丙烯酸基体树脂聚合物的数均分子量控制在 25 000 左右较为合适, 即聚合反应温度控制在 110°C , 引发剂用量为 4 份时较为合适。

2.1.2 羧酸含量筛选确定

其他软硬聚合单体含量固定不变的前提下, 羧酸的使用量控制树脂的溶蚀性能。羧酸含量高, 树脂溶蚀进度快, 反而羧酸含量低, 树脂溶蚀进度慢。树脂溶蚀速率对防污涂层防污作用有直接影响。根据浅海浸泡挂板实际防污效果, 最终确定羧酸单体的含量。本文选用的羧酸单体是丙烯酸。采用丙烯酸不同含量制备合成的基体树脂制备防污涂料, 经过北海 24 个月实海挂板防污效果如图 4 所示, 丙烯酸含量从左至右依次是 30%、25%、20%、15%、10%。根据浅海浸泡样板结果, 最终确定羧酸的使用量, 结果见表 1。确定了羧酸单体的含量为 25% ~ 30%。



图 4 静态浅海浸泡样板 24 个月防污效果
Fig.4 Antifouling effect of sample plate after static shallow water immersion for 24 months

表 1 羧酸单体含量筛选
Tab.1 Selection of carboxylic acid content

Acrylic monomer content	10%	15%	20%	25%	30%
Static shallow water immersion model for 24 months	Failure	Failure	Failure	Excellent	Excellent

2.2 溶蚀型防污涂料制备

中型和小型渔用船只以及部分民用船只,对防污涂料的防污期效要求不是很高,防污期效达到 1 年半到 2 年时间即可,而对防污涂料的价格要求不能太高,因此防污涂料的性价比要求是最优的。尽管成本不能过高,但仍要满足环保法律法规的要求,不能含有有机锡、滴滴涕等明令禁止的物质,这同样给配方设计带来了极大的挑战。因此配方设计重点是环保型低成本多元体系防污剂的复配模式及其协同自增效作用。即构建二元、三元甚至四元防污剂体系,实现多元体系防污剂之间的互相增效功能,达到 1+1>2、1+1+1>3、1+1+1+1>4 的目的,形成阻止动物性污损海生物和植物性污损海生物附着的广谱防污效能。

溶蚀型防污涂料组成采用上述合成的共聚物羧酸基树脂。防污剂体系虽然以 Cu_2O 为主要防污剂,但 Cu_2O 含量控制在 35% 以内,辅助加入市场价较便宜性价比较高的有机类防污剂如敌草隆、代森锌、异噻唑啉酮,对组成的颜基比、防污剂复配种类、复配比例等试验调整。经过实海挂板试验验证筛选,确定溶蚀型防污涂料的辅助有机防污剂为敌草隆和代森锌,根本组成见表 2。

表 2 溶蚀型防污涂料组成
Tab.2 Formulation of ablative antifouling coating

Component	Weight content/%
Matrix resin	20-32
Cuprous oxide	15-35
Organic antifouling agent	1-7
Pigments and fillers	10-35
Zinc oxide	8-25
Additive	1-6
Solvent	10-30

2.2.1 防污涂料实海测试验证

浅海挂板是评价防污漆防污性能的重要手段,即将防污漆样品浸入浅水中,定期记录并比较污损生物在实验样品和空白样品上的附着情况,以评价防污漆的性能^[11-12]。浅海挂板试验应选择代表性海域,最好选择海洋附着污损生物生长量大、一年生长时间长、船只进出频繁的海域。这样,测试就更严格了^[13-14]。《防污漆样板浅海浸泡试验方法》(GB/T 5370—2007)规定了浅海浸泡样品的制备、试验程序的实施和性能评价。该方法的评价结果比较直观,但是测试时间较长。

青岛和三亚实地海域浸泡样板 24 个月防污效果如图 5 和图 6 所示。框内为本文研制的溶蚀型防污涂料,经过 24 个月实际海上浸泡样板验证,样板防污涂层表面没有污损海生物附着,表明防污作用良好。



图 5 青岛静态实海浸泡样板 24 个月防污效果
Fig.5 Antifouling effect of sample plate after static sea immersion for 24 months in Qingdao



图 6 三亚静态实海浸泡样板 24 个月防污效果
Fig.6 Antifouling effect of sample plate after static sea immersion for 24 months in Sanya

2.2.2 耐淡水浸泡性能

淡水与海水的渗透压不同,淡水更容易渗透进入到漆膜中,进行此项检测目的是为了试验所研制的防污涂料是否适合在淡水区中使用。此项检测按照标准 GB/T 9274—1988 执行。

耐淡水浸泡试验采用去离子水,浸泡试验平行样板 2 块,同时选取对比样板 1 块,在去离子水中浸泡 12 个月后本文研制的防污涂层表面不会起泡、开裂或脱落,而对比样板表面微观样貌下有微小裂纹。说明耐淡水浸泡性能比本文研制的防污涂料差。结果如图 7 所示。表明,该防污涂层具有良好的抵御淡水浸泡性能。

2.2.3 防污涂层微观样貌

用台阶仪分析了涂层防污涂料在海水中浸泡半年和一年后防污剂的分布。用以观察防污漆膜中防污杀菌剂在海水中的溶解情况,协助防污涂料的配方设计调整。图 8 为防污涂层实海浸泡半年和一年后的表面轮廓图,可以看到,表面粗糙度变化较大,防污剂溶出后,涂层表面留下孔洞,导致粗糙度增大。

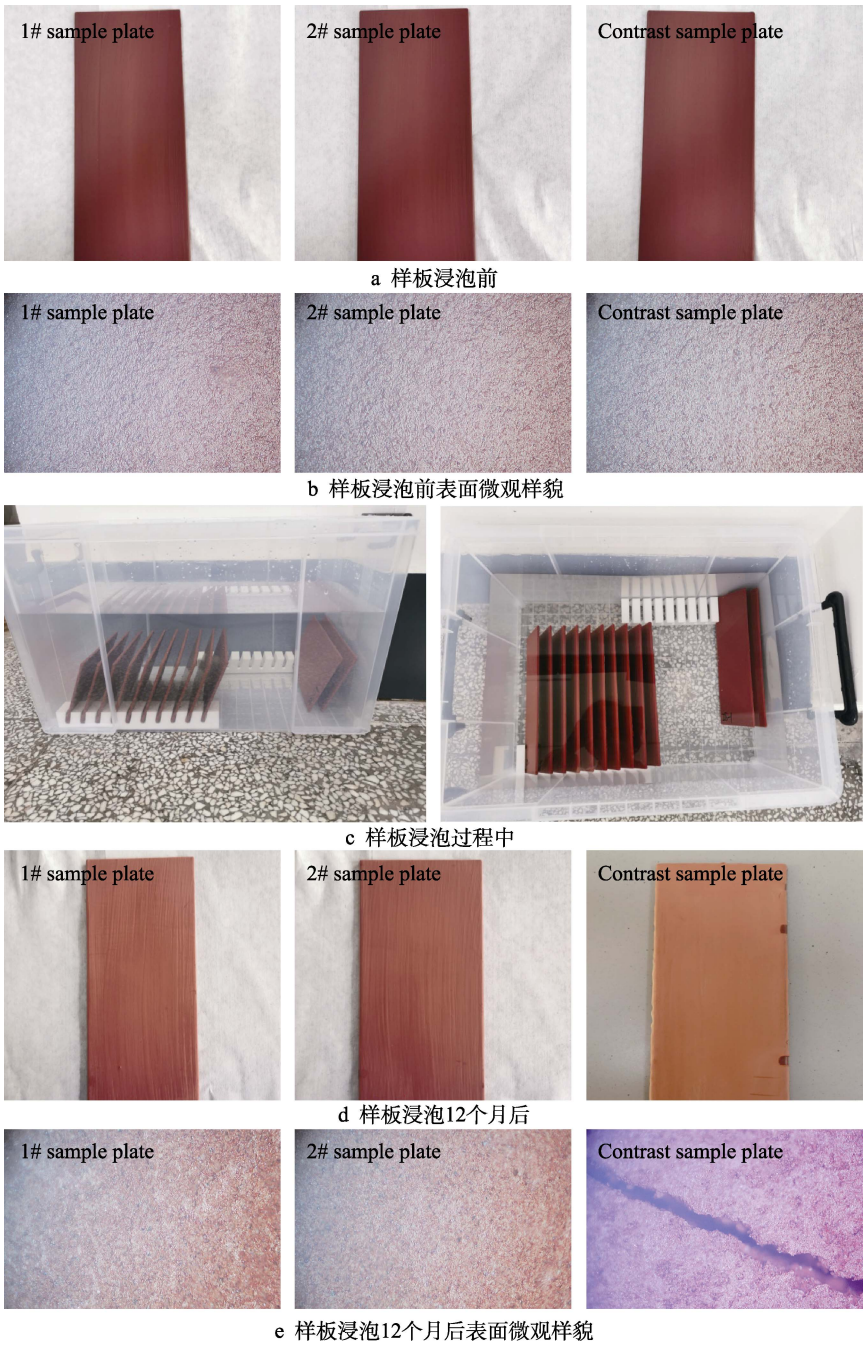


图 7 防污涂料耐淡水浸泡性能
Fig.7 Fresh water immersion performance of antifouling coating

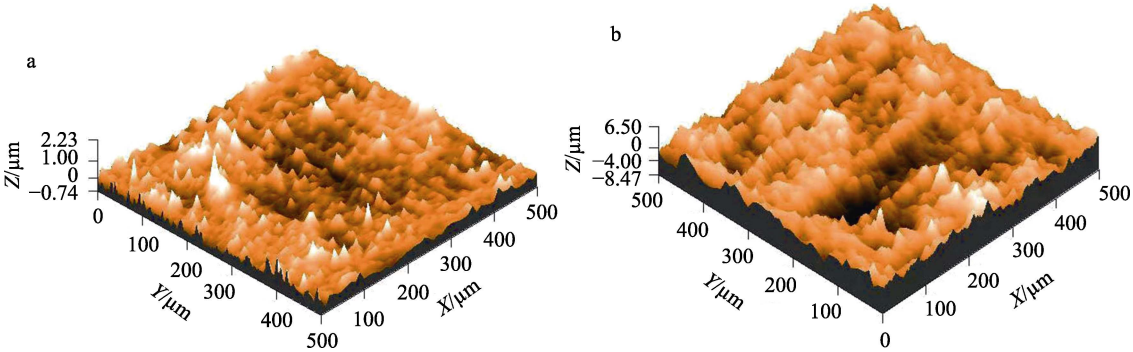


图 8 防污涂层实海浸泡 6 个月 (a) 和 12 个月 (b) 后的表面轮廓
Fig.8 Surface contour map of the antifouling coating after sea immersion for 6 months (a) and 12 months (b)

3 结论

1) 溶蚀型基体树脂羧酸基团上电解出的氢离子必须达到一定的含量才可以, 丙烯酸或甲基丙烯酸的添加量在合理范围内, 从而确定羧酸单体的含量为 25%~30%。

2) 研制的溶蚀型防污涂料, 经过 24 个月实海挂板验证, 防污涂层表面没有长海生物, 说明防污效果优异。

3) 研制的溶蚀型防污涂料在淡水中浸泡 12 个月涂层不会起泡、开裂或脱落。表明该防污涂料具有良好的抵御淡水浸泡性能。

参考文献:

- [1] 孙宝库, 范会生, 潘学龙, 等. 基于丙烯酸酯树脂的无铜自抛光防污涂料研制[J]. 表面技术, 2022, 51(1): 280-286.
SUN Bao-ku, FAN Hui-sheng, PAN Xue-long, et al. Development of Copper-Free Self-Polishing Anti-Fouling Paints by Using Acrylate Resin[J]. Surface Technology, 2022, 51(1): 280-286.
- [2] 王效军, 于雪艳, 丛巍巍, 等. 无锡自抛光防污涂料的研究现状[J]. 中国涂料, 2021, 36(6): 1-4.
WANG Xiao-jun, YU Xue-yan, CONG Wei-wei, et al. Current Research on Tin-Free Self-Polishing Antifouling Coatings[J]. China Coatings, 2021, 36(6): 1-4.
- [3] 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.
- [4] 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.
- [5] 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, 66.
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, 66.
- [6] 艾孝青, 潘健森, 谢庆宜, 等. 高性能海洋防污材料——主链降解-侧链水解高分子[J]. 高分子材料科学与工程, 2021, 37(1): 277-283.
AI Xiao-qing, PAN Jian-sen, XIE Qing-yi, et al. High-Performance Marine Antifouling Materials—egradable and Hydrolyzable Copolymers[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2021, 37(1): 277-283.
- [7] 于雪艳, 陈正涛, 王科, 等. 无氧化亚铜自抛光防污涂料的研制[J]. 中国涂料, 2010, 25(7): 52-54.
YU Xue-yan, CHEN Zheng-tao, WANG Ke, et al. Study on Copper-Free Self-Polishing (SP) Antifouling Coatings[J]. China Coatings, 2010, 25(7): 52-54.
- [8] HINSON E D. Analyzing Underwater Hull Coating System Wear for Surface Combatants[J]. Naval Postgraduate School Monterey CA, 1999, 35: 687.
- [9] YOUNG G H, SEAGREN G W, SCHNEIDER W K, et al. Antifouling Paints[J]. Ind. Eng. Chem., 2002, 37(5): 461-464.
- [10] 林武强, 马绍力, 郑凌宇. 对舰船可用度指标的探讨[J]. 船舶工程, 2003, 25(5): 67-71.
LIN Wu-qiang, MA Shao-li, ZHENG Ling-yu. Preliminary Study on Availability of Warship[J]. Ship Engineering, 2003, 25(5): 67-71.
- [11] 蔡卫国, 唐茂勇, 迟建卫, 等. 海洋防污涂层性能的评价方法[J]. 实验室科学, 2012, 15(4): 87-89, 92.
CAI Wei-guo, TANG Mao-yong, CHI Jian-wei, et al. Estimating Methodology of the Ocean Anti-Fouling Coatings Performance[J]. Laboratory Science, 2012, 15(4): 87-89, 92.
- [12] 罗晓亮. 船舶防污涂层动态性能研究[D]. 大连: 大连海事大学, 2007.
LUO Xiao-liang. Research of Dynamic Performance of Ship Antifouling Coatings[D]. Dalian: Dalian Maritime University, 2007.
- [13] 于雪艳, 陈正涛, 王科, 等. 含氟丙烯酸硅酯自抛光防污涂料的研制[J]. 化工新型材料, 2017, 45(8): 257-259.
YU Xue-yan, CHEN Zheng-tao, WANG Ke, et al. Study on the Self-Polishing Antifouling Paint Containing Fluorine Silicone Acrylate[J]. New Chemical Materials, 2017, 45(8): 257-259.
- [14] 倪春花. 防污涂层的组成设计及其防污作用研究[D]. 青岛: 中国海洋大学, 2010.
NI Chun-hua. Study on Design of Antifouling Coatings and Their Antifouling Properties[D]. Qingdao: Ocean University of China, 2010.

责任编辑: 万长清