

# 无毒有机硅低表面能防污涂料表面性能研究

桂泰江<sup>1</sup>, 王修林<sup>1</sup>, 王科<sup>2</sup>, 于雪艳<sup>2</sup>, 李旭朝<sup>2</sup>, 苏荣国<sup>1</sup>

(1. 中国海洋大学化学化工学院, 山东 青岛 266003; 2. 海洋化工研究院, 山东 青岛 266071)

**摘要:** 制备了不同组分的无毒低表面能有机硅防污涂料, 并就其表面性能进行了研究。结果发现, 颜基比能够显著影响低表面能防污涂料的表面性能; 高苯基含量的 PDMDPS 硅油能够渗出到涂层的表面, 并能够改变其表面性能; 低表面能有机硅防污涂料在海水中具有良好的稳定性, 经过海水的冲刷作用, 污损海生物能够轻易脱落。

**关键词:** 无毒防污涂料; 有机硅; 表面性能; 表面能

中图分类号: TQ637.2

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2008)06-0049-03

## Study on surface properties of non-toxic silicone antifouling coatings with low surface energy

GUI Tai-jiang<sup>1,2</sup>, WANG Xiu-lin<sup>1</sup>, WANG Ke<sup>2</sup>, YU Xue-yan<sup>2</sup>, LI Xu-zhao<sup>2</sup>, SU Rong-guo<sup>1</sup>

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Ocean University of China, Qingdao 266003, China;

2. Marine Chemical Research Institute, Qingdao 266071, China)

**Abstract:** The non-toxic silicone antifouling coatings with various compositions are prepared, and their surface properties are studied. The results show that: ① the pigment and binder ratio has significant influence on surface properties of low surface energy antifouling coatings; ② PDMDPS silicone oil with high content of phenyl can diffuse to the surface of the coatings, and change their surface properties; ③ the silicone antifouling coatings with low surface energy possess excellent stability in seawater, and the fouling marine organisms can be fell off facily by the effect of seawater scouring.

**Key words:** non-toxic antifouling coatings; silicone; surface properties; surface energy

为了解决船舶底部表面海生物附着<sup>[1-3]</sup>问题, 各种防污技术应运而生, 如水下机械清洗、电解海水产生次氯酸、电化学方法释放铜离子以及涂装防污涂料等, 其中以涂装防污涂料最为有效、经济、便捷。但同时各种防污毒剂也给海洋环境带来了严重污染<sup>[4-10]</sup>。各种法律法规相继出台, 如 2008 年全面禁止在防污涂料中使用有机锡<sup>[11]</sup>, 氧化亚铜的使用也将进一步受到限制, 新型无污染的环保型海洋防污涂料的研发迫在眉睫。污损海生物在物体表面上的附着, 首先是分泌黏液对物体表面进行润湿, 然后通过化学键合、静电作用及扩散作用中的一种或几种机理进行黏附<sup>[12]</sup>。而海生物则是通过剥离、平面剪切、非平面剪切等方式从涂层表面脱落, 其中以剥离脱落所需能量最小<sup>[13]</sup>。笔者研制了低表面能有机硅防污涂料, 其不仅具有较低的表面能, 使得污损海生物与涂层的表面润湿性差, 从而难以附着或附着不牢, 而且具有较低的弹性模量, 以利于污损海生

物以剥离的方式从涂层上脱落。本文就低表面能有机硅防污涂料的表面性能展开了研究, 对无毒防污涂料的研发提供参考。

## 1 实验部分

### 1.1 主要原料与规格

端羟基有机硅树脂、正硅酸乙酯、气相二氧化硅、钛白粉、铁黑、二甲苯, 均为工业级; 二月桂酸二丁基锡, 化学纯; 无水乙醇, 分析纯。所用消泡剂(100%活性烷甲基硅氧烷添加剂)、流平剂(聚醚改性聚硅氧烷)均为工业级。

### 1.2 无毒低表面能有机硅防污涂料的制备

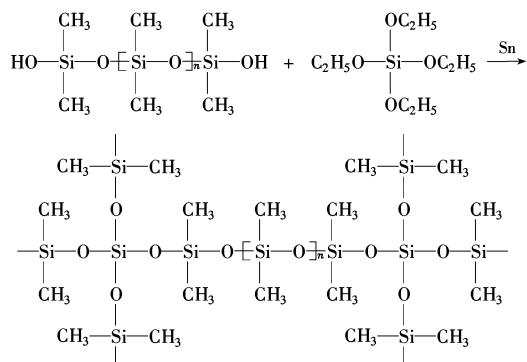
将颜填料和端羟基有机硅树脂以 0、0.2、0.35、0.5、0.7、1.0 的颜基比(颜填料基料质量比)配方比例混合, 并添加溶剂以及各种助剂, 分散良好后加入固化剂正硅酸乙酯和催化剂二月桂酸二丁基锡, 即制成防污涂料。端羟基有机硅树脂在二月桂酸二丁

收稿日期: 2008-04-11

基金项目: 青岛市科技发展计划项目(06-2-2-14-jch)

作者简介: 桂泰江(1965-), 男, 博士生, 教授级高工, 主要从事海洋防污涂料的制备与性能研究, 0532-85821055, tjgui@163.com。

基锡的催化作用下,与正硅酸乙酯发生交联缩聚反应,形成有机硅树脂网络结构而固化,反应式如下:



### 1.3 实验方法

表面能和接触角的测定使用上海梭伦 SL 200B 接触角测量仪,测量 2 μL 纯净去离子水在有机硅防污涂料样板表面的表面能及其接触角,样板的制备参照 GB 1727—92;原子力显微镜(AFM)采用日本精工电子 SPA 400 扫描探针显微镜,观测防污涂料表面粗糙度;静态实海挂板实验参照 GB 5370—1985,在青岛中港海洋化工研究院海上试验站进行。

## 2 结果和讨论

### 2.1 颜基比 β 对有机硅防污涂料表面能及接触角的影响

图 1 所示为涂料颜基比 β 对有机硅防污涂层表面能及接触角的影响曲线,随着 β 的增大,有机硅涂层表面能呈现先减小后增大的变化趋势。对有机硅体系涂料而言,合适的表面粗糙度能够使涂层表面能进一步降低。涂料不含颜填料时,涂层表面较为平整,表面能较高,随着颜填料的加入,赋予了涂层一定的表面粗糙度,使得涂层表面能降低,在 β = 0.5 时出现最大接触角,呈现最低表面能。随着 β 进一步增大,涂层表面粗糙度与其表面化学组成越来越不匹配,所表现出来的表面能逐渐增大。

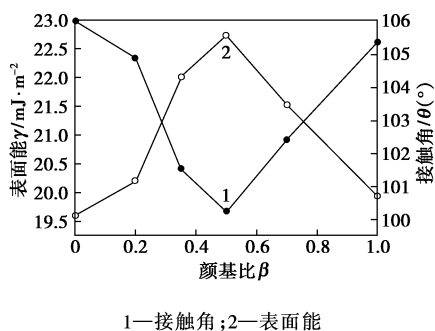


图 1 颜基比 β 对有机硅防污涂层表面能及接触角的影响

### 2.2 表面粗糙度

不同颜基比有机硅防污涂层的 AFM 照片如图 2 所示。随着 β 的增大, Ra 显著增加。这是因为暴露在涂层表面大小不一的颜填料颗粒逐渐增多的缘故。合适的表面粗糙度能够降低有机硅防污涂层的表面能,赋予涂层良好的防污性能,但过大的表面粗糙度使得污损海生物分泌的黏液与涂层的实际接触面积增大,而且能够犬牙交错地咬合在涂层的表面,从而能够更加牢固地附着在涂层的表面。从 2.1 小节发现,在 β = 0.5 时出现最低表面能,相对于本文中制备的低表面能防污涂料而言,表面粗糙度在十几个纳米时较为合适。

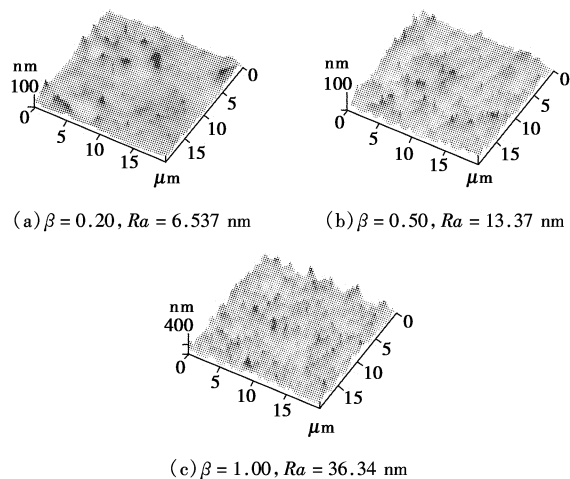


图 2 不同颜基比有机硅涂层 AFM 照片

### 2.3 硅油的添加对有机硅防污涂料表面能及接触角的影响

在低表面能有机硅防污涂料中添加二甲基硅烷(PDMS)硅油以及低苯基含量的二甲基二苯基(PDMDPS)硅油,并调节其质量分数,研究对其表面能的影响,如图 3 所示。PDMS 硅油与基体有机硅树脂具有良好的相容性,在所研究范围内 PDMS 硅油不能够扩散到有机硅涂层的表面。表面能较低的

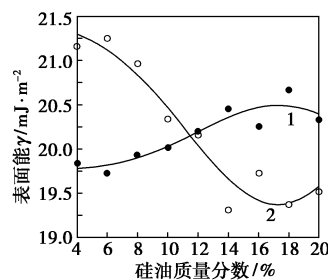


图 3 硅油质量分数对有机硅防污涂层表面能的影响

PDMS 硅油与基体有机硅树脂能够形成均匀共混体系,随着 PDMS 硅油含量的增加,涂层表面朝外排列的甲基增多,增大了涂层表面的憎水性,降低了有机硅涂层的表面能。

在研究范围内,低苯基含量的 PDMDPS 硅油同样不能够渗出到涂层的表面。由于 PDMDPS 硅油中苯基含量较低,整个大分子还是以甲基硅氧分子链为主,与有机硅树脂仍具有良好的相容性,因此难以从有机硅树脂网络结构中逸出。由于 PDMDPS 硅油中含有苯基,导致其表面能较高(24 mJ/m<sup>2</sup>),随着硅油含量的增加,有机硅涂层表面能出现逐渐上升趋势。

实验显示,添加高苯基含量 PDMDPS 硅油的低表面能有机硅防污涂料完全固化 72 h 后,有机硅涂层表面均有不同程度硅油渗出。由于其苯基含量较高,与基体有机硅树脂相容性并不良好。但在所研究范围内,不是硅油含量越高,其初期渗出量就越大。当硅油含量较小时,表面渗出的硅油粒径较大,平均粒径在 40 μm 左右,而且分布较为密集。随着硅油含量的增加,有机硅涂层表面渗出的硅油粒径逐渐减小,并且分布越来越疏散。

高苯基含量 PDMDPS 硅油的渗出引起了表面能的强烈变化,此时表现的表面能可称之为“结构表面能”,而表面没有硅油渗出的表面能可称之为“本征表面能”。随着硅油含量的增加,其结构表面能的变化如图 4 所示。渗出硅油后所表现出来的结构表面能之所以较本征表面能有较大的变化,其原因可由图 5 解释。当硅油含量较小时,涂层表面渗出的硅油粒径大且分布密集,此时相邻硅油之间的空隙相当于形成了一个内管径极小的毛细管。由于水的表面能远远大于硅油的表面能,因此水难以润湿周围硅油形成的“毛细管”的内壁,所以管内水珠液面呈凸状。由于液体表面张力的存在,弯曲液面下液体的压强不同于平坦液面下液体的压强,两者压强之差称为附加压强  $p_s$ 。图中附加压强指向液体内部,迫使水珠向四周扩散。随着水珠逐渐向四周扩散展开,引起附加压强减小,直至系统达到平衡状态。此时测量所得的结构接触角较本征接触角有明显的减小,由此换算而得的表面能显著增加。随着硅油含量的增加,涂层表面渗出的硅油粒径减小并且非常疏散,相邻硅油之间形成的毛细管内径变大,同时长度变短,由此产生的毛细现象越来越弱,结构表面能与本征表面能的差值也越来越小。

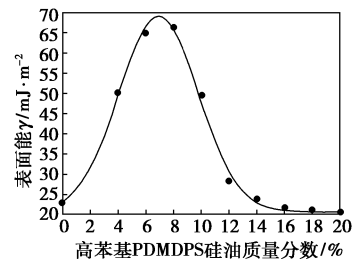


图 4 高苯基 PDMDPS 硅油质量分数对有机硅防污涂料表面能的影响

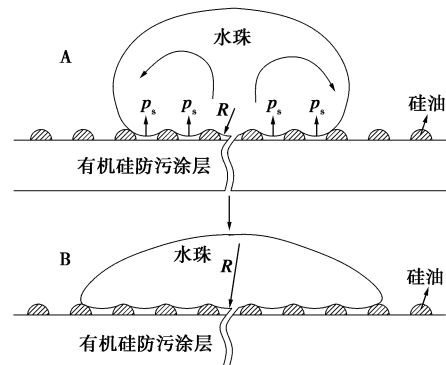


图 5 水珠扩散示意图

### 2.4 静态实海挂板防污性能

图 6 所示为添加 PDMS 硅油的有机硅防污涂层经过不同时间段的静态实海挂板图片。经过 110 天实海浸泡后,涂层表面基本以污泥污损为主。经过 270 天后,涂层表面附着有少量藻类,经过海水冲刷后,涂层表面附着的污损海生物能够轻易脱落,并且能够清楚地看到,水珠难以在涂层表面铺展开,各自独立的分布在涂层的表面,说明有机硅防污涂层在海水中具有较好的稳定性。

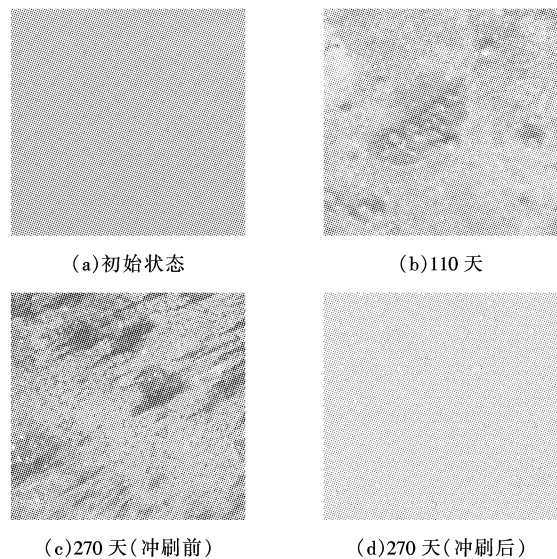


图 6 有机硅防污涂层静态实海挂板照片

(下转第 53 页)

馏水作空白样。使用 Optima 2000DV 电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP)测定 Si 元素含量,使用 JSM-5600LV 扫描电镜(SEM)观测胶粒的形貌。

### 1.2 三元共聚物的合成

在装有机械搅拌,冷凝管和氮气导管的三口烧瓶中,加入一定量的丙烯酰胺,甲基丙烯酰氧乙基三甲基氯化铵溶液和去离子水,配成 45% 的水相溶液,溶解后,加入由乳化剂、煤油和乙烯基三甲氧基硅烷配成的油相,快速搅拌并通氮气除氧 30 min。加入引发剂,并将装置移入预热的油浴中反应,在 45℃ 条件下反应 2 h、60℃ 条件下反应 1 h、80℃ 条件

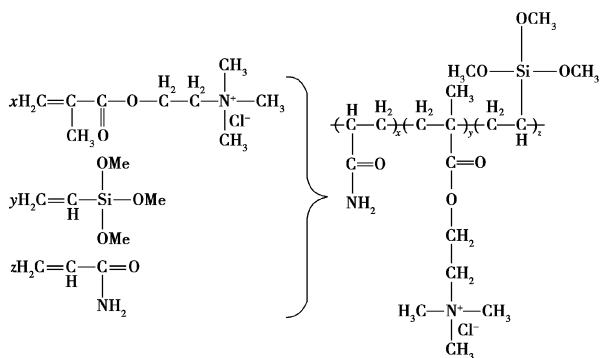


图 1 单体和共聚产物结构

下反应 1 h。反应后的乳液倒入快速搅拌的乙醇和丙酮的混合溶液中进行沉析,得到白色粉末,过滤并多次用丙酮洗涤以除去未反应的单体和乳化剂。产物在 75℃ 的烘箱中干燥至恒重。单体结构和共聚产物如图 1 所示。

### 1.3 特征黏数和阳离子度的测定

聚合物样品溶解在 0.01 mol/L 的 NaCl 中,在 (30 ± 1)℃ 条件下,利用乌氏黏度计测定。聚合物的阳离子度采用 AgNO<sub>3</sub> 滴定法测定。

### 1.4 絮凝过程及效果测定

在 250 mL 的三口烧瓶中,加入 100 mL 质量分数 1 × 10<sup>-4</sup> 的活性艳红 X-3B 的水溶液,然后加入一定量的絮凝剂,以 250 r/min 搅拌 7 min,再以 60 r/min 搅拌 8 min。絮凝后的溶液静置 30 min,取上层清液在 539 nm 处测染料溶液的吸光度。

用去离子水配成质量分数 1 × 10<sup>-4</sup> 的染料溶液,然后稀释成 8 × 10<sup>-5</sup>、6 × 10<sup>-5</sup>、4 × 10<sup>-5</sup>、2 × 10<sup>-5</sup> 的染料溶液。测定不同浓度的染料溶液在 539 nm 处测定吸光度,染料浓度和吸光度有良好的线性关系。利用吸光度和染料浓度的标准关系曲线,可以确定溶液中染料的浓度。絮凝剂的脱色效果利用脱色率(R)来表征。

(上接第 51 页)

## 3 结语

合适的颜基比能够使有机硅防污涂层形成与表面化学组成相匹配的微观几何结构,有效降低其表面能,提高其防污性能;PDMS 硅油和低苯基含量的 PDMDPS 硅油都不能渗出到涂层的表面,高苯基含量的 PDMDPS 硅油能够渗出到涂层的表面,并能够改变其表面性能;低表面能有机硅防污涂层在海水中具有良好的稳定性,经过海水的冲刷作用,污损海生物能够轻易脱落。

### 参考文献

[1] 李惠娟,王国建.船舶防污涂料研究进展[J].涂料工业,2005,35(3):45.  
 [2] 桂泰江.仿生海洋防污涂料[J].中国涂料,2005,20(10):26.  
 [3] Kiil S, Dam-Johansen K, Weinell C E, et al. Estimation of polishing and leaching behavior of antifouling paints using mathematical modeling: A literature review[J]. Biofouling, 2003, 19(S): 37.  
 [4] Alzieu C. Impact of tributyltin on marine invertebrates[J]. Ecotoxicology, 2000(9): 71 - 76.

[5] Garaventa F, Pellizzato F, Faimali M, et al. Imposex in Hexaplex trunculus at some sites on the North Mediterranean Coast as a base-line for future evaluation of the effectiveness of the total ban on organotin based antifouling paints[J]. Hydrobiologia, 2006, 555(17): 281 - 287.  
 [6] 李正炎,周名江,李钧,等.三苯基氯化锡对等鞭金藻生理功能的影响[J].海洋科学集刊,1996(37):115 - 120.  
 [7] 王永芳.有机锡化合物的污染及其毒性[J].中国食品卫生杂志,2003,15(3):244 - 247.  
 [8] 宋美芳,李杰.有机锡的污染及其生殖毒性[J].环境与职业医学,2005,22(6):549 - 551.  
 [9] 洪峰,赵中华,桂泰江.仿生防污涂料的发展概况[J].现代涂料与涂装,2002(5):7.  
 [10] Gustavson K, Petersen S, Pedersen B, et al. Pollution-induced community tolerance (PICT) in coastal phytoplankton communities exposure to copper[J]. Hydrobiologia, 1999, 416(1): 125 - 138.  
 [11] Dobretsov S, Dahms H-U, Qian P Y. Inhibition of biofouling by marine microorganisms and their metabolites[J]. Biofouling, 2006, 22(1/2): 43 - 54.  
 [12] Brady R F, Singer I. Mechanical factors favoring release from fouling release coatings[J]. Biofouling, 2000, 15(1/2/3): 73 - 81.  
 [13] Brady R F. Clean hulls without poisons: Devising and testing nontoxic marine coatings[J]. Journal of Coatings Technology, 2000, 72(900): 51. ■