

氟/硅丙烯酸树脂防污涂层的制备及性能研究

丰少伟¹ 朱本峰² 刘 姣^{2,3} 张 昭^{2*}

(1.武汉海军工程大学,武汉 430033;2.浙江大学化学系,杭州 310027;

3.湖南大学化学化工学院,长沙 410082)

摘 要 以全氟烷基乙基甲基丙烯酸酯为功能单体,采用自由基聚合法制备了具有防污性能的低表面能氟/硅丙烯酸树脂涂层,重点探讨了有机氟含量对树脂涂层的接触角、玻璃化转变温度、附着力、硬度等性能及单体转化率的影响,确定了氟/硅丙烯酸涂层的最佳制备条件。结果表明,氟/硅单体成功与丙烯酸单体发生共聚,当氟/硅丙烯酸涂层中的氟质量分数为 14.60%时,树脂涂膜的接触角为 103.7°,与基体结合力优异,同时具有良好的防腐性能。

关键词 氟/硅改性,低表面能,防污,防腐

Preparation and characterization of fluorine/silicone acrylic antifouling coating

Feng Shaowei¹ Zhu Benfeng² Liu Jiao^{2,3} Zhang Zhao²

(1.MIUR,Naval University of Engineering,Wuhan 430033;

2.Department of Chemistry,Zhejiang University,Hangzhou 310027;

3.College of Chemistry and Chemical Engineering,Hunan University,Changsha 410082)

Abstract A series of fluorine/silicone modified antifouling coating with low surface energy were synthesized by radical polymerization used perfluoroalkyl ethyl methacrylate as functional monomer. The main properties of hydrophobic coating such as contact angle, glass transition temperature, adhesion, hardness and the conversion of monomer were researched in detail when the content of fluorine monomer in the coating was changed. Then the best formula of coating were obtained. The results showed that fluorine and silicone monomers were copolymerized with acrylic successfully, and when the content of fluorine monomer was 14.60%, the contact angle of the coating was 103.7°. What's more, the coating not only had excellent adhesion to the substrate but also had corrosion resistance.

Key words fluorine/silicone modification, low surface energy, antifouling, corrosion resistance

海洋生物在船底大量附着不仅增加了燃料消耗(运输成本)、降低了船舶的机动灵活性,而且加速了船体的腐蚀、缩短了船舶的使用寿命^[1-2]。目前,在海洋设备表面涂装防污涂料是常见的防止海洋生物附着和生长的手段之一^[3-4]。但传统的防污涂料因含有有毒的防污剂(如有机锡、氧化亚铜等)^[5-9],防污剂不具备广谱防污性能或不能持续稳定释放^[10]等缺陷而在应用上受限。随着人类环保意识的逐渐增强,含有毒防污剂的防污涂料已被大多数国家禁止使用^[3,5,11-13],开发环境友好型高效防污涂料无疑将成为海洋防污涂料的发展方向^[14-15]。

具有低表面能性质的防污涂料可以使海洋微生

物在涂层表面难以附着或附着后极易脱落,从而达到防污的目的。这类防污涂料不含有毒防污剂、对环境无害,且不存在防污剂的释放损耗问题,能起到长期的防污作用。研究表明,海洋微生物在涂膜表面的附着量与涂膜的表面能和弹性模量乘积的 1/2 次方成正比^[16]。因此,通过降低涂层的表面能来增大涂层表面与海水的接触角,是减少微生物附着的有效途径之一。氟原子具有电负性大、半径小, C—F 键较短、键能高等特点^[17],聚合物中氟原子之间相互排斥,使氟原子在碳链周围稳定存在,从而导致氟涂层具有低表面能特性、较强的疏水性和一定的憎油性^[18]。有机硅聚合物中 Si—O 键角大、键能

基金项目:国家自然科学基金(21273199)

作者简介:丰少伟(1974-),男,硕士,高级工程师,主要研究领域为装备保障。

联系人:张昭(1968-),男,博士,高级工程师,主要研究领域为纳米功能材料、电化学技术、海洋与油气田化学等。

高, Si—O—Si 主链柔软, 侧链基团对主链有一定的屏蔽作用等结构特性^[19]; 同时, 有机硅聚合物拥有极低的玻璃化转变温度(T_g)、低表面能特性、在水中的稳定性等诸多优异的性能^[20]。因此, 将有机氟、有机硅引入涂层体系可在一定程度上降低涂层的表面能。Sun 等^[21]采用自由基聚合法, 利用聚硅氧烷和氟化硅氧烷改性丙烯酸(AA)树脂, 使树脂接触角从 85.1° 增大至 107.8° 。Sun 等^[22]通过调节有机氟单体含量制备了一系列含—CF₃ 的防污树脂, 发现当 *N*-(3,4-二羟基苯基)乙基甲基丙烯酰胺(DMA)与 2,2,2-三氟乙基甲基丙烯酸酯(TFME)的摩尔比为 1:25 时, 树脂的接触角最大可达 117.4° 。

为制备具有防污性能的无毒疏水涂层, 本研究以乙烯基三甲氧基硅烷(VTMO)和 AA 树脂为基本成膜物, 以全氟烷基乙基甲基丙烯酸酯(TEMAc-N)为功能单体, 通过自由基聚合法合成氟/硅丙烯酸树脂树脂; 探讨了有机氟含量对单体转化率和树脂性能(如接触角等)的影响规律, 优化了氟/硅丙烯酸树脂涂膜的制备工艺条件, 并对其结构和性能进行了表征。

1 实验部分

1.1 原料与仪器

丙烯酸正丁酯(*n*-BA)、甲基丙烯酸甲酯(MMA)、苯乙烯(St)、AA, 均为分析纯, 国药集团化学试剂有限公司; VTMO(纯度 $\geq 98\%$), 国药集团化学试剂有限公司; 偶氮二异丁腈(AIBN), 分析纯, 天津市光复精细化工研究所; TEMAc-N, 平均分子量为 534, 阿拉丁试剂公司; 混合溶剂, 自配; 人工海水, 自配。

傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR, Nicolet iS10 型), 赛默飞世尔科技公司; 接触角测量仪(JC2000DF 型), 上海中晨数字技术设备有限公司; 差示扫描量热仪(DSC, Q20 型), 美国 TA 公司; 铅笔硬度计(QHQ-A 型), 上海润晋机电有限公司; 百格刀(QFH-HD600 型), 上海瑞进仪器仪表。

1.2 氟/硅丙烯酸树脂涂膜的制备

在装有搅拌器、球形冷凝管、温度计和恒压滴液漏斗的四口瓶中加入 VTMO(1.5g)和适量的混合溶剂, 通入氮气, 搅拌并加热至 85°C 。然后在恒压滴液漏斗中加入一定质量配比的 *n*-BA(12.6g)、MMA(17.4g)、St(1g)、AA(1.5g)、TEMAc-N、混合溶剂(25g)和引发剂(0.375g), 保温 85°C 搅拌反

应 3h。补加少量引发剂, 继续搅拌、保温 1h 后冷却出料, 并在 A3 钢表面进行涂膜。

1.3 结构表征与性能测试

采用 Nicolet iS 10 型 FT-IR 对所得树脂进行表征; 树脂的 T_g 采用 Q20 型 DSC 测试, 测试范围为 $-30\sim 100^\circ\text{C}$, 升温速率为 $10^\circ\text{C}/\text{min}$; 用 JC2000DF 型接触角测量仪检测涂膜静态水接触角, 水滴约为 $5\mu\text{L}$; 依据 GB 6379—1986, 用 QHQ-A 型铅笔硬度计检测漆膜硬度; 依据 GB/T 9286—1988 用百格刀测量涂膜附着力; 将少量树脂放入表面皿中, 120°C 下真空烘干至质量不变, 采用式(1)^[23]计算单体转化率:

$$C = \frac{\frac{m_2 - m_0}{m_1 - m_0} \times m_3 - m_4}{m_5} \times 100\% \quad (1)$$

式中: C 为单体转化率, %; m_0 为表面皿质量, g; m_1 为未烘时树脂与表面皿总质量, g; m_2 为烘干后树脂与表面皿总质量, g; m_3 为反应投料总质量, g; m_4 为投料中不挥发物总质量, g; m_5 为反应投入单体总质量, g。

2 结果与讨论

2.1 结构分析

将合成的树脂在 120°C 烘箱中真空干燥后进行 FT-IR 分析(见图 1)。由图可知: 在 $1540\sim 1695\text{cm}^{-1}$ 处无明显吸收峰, 表明单体中的 C=C 不饱和键已经打开; 在 998cm^{-1} 处出现 Si—O 键的特征吸收峰; 在 1243cm^{-1} 处和 1151cm^{-1} 处分别出现—CF₃ 和—CF₂—的特征吸收峰, 表明有机氟和有机硅功能单体参与了聚合反应; 1733cm^{-1} 处的峰为 C=O 的特征吸收峰; 在 3447cm^{-1} 处出现的 1 个宽峰为 AA 中羧基的—OH 的伸缩振动峰。上述结果表明, 有机氟、硅功能单体与 AA 类单体发生共聚反应, 所合成的树脂为氟/硅丙烯酸树脂。

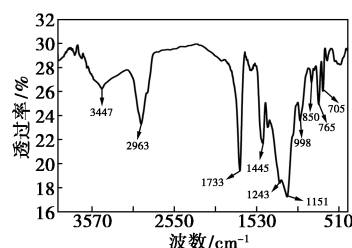


图1 树脂的 FT-IR 谱图

2.2 疏水性能

研究表明^[24], 涂膜表面的接触角越大, 则疏水性越好、表面能越低, 且与水的接触角大于 98° 的涂

膜可作为低表面能防污涂料。因此可通过测量涂膜的接触角推测涂膜表面能的强弱。树脂中有机氟含量对涂膜接触角的影响(通过单因素改变合成过程中使用的有机氟单体的含量)见图 2。均聚反应中,长链含氟基团在线性树脂中均匀分布,而侧链含氟基团裸露在长链周围;由于长链容易转动,导致侧链中具有低表面能性质的氟元素在表面聚集,使树脂接触角增大。因此,当有机氟含量低于 14.60% (wt, 质量分数, 下同)时,随着有机氟含量的增大,含氟基团在表面聚集数量逐渐增大,使树脂的接触角随着有机氟含量的增大呈线性增加;当有机氟含量大于 14.60% 时,氟元素在树脂表面聚集趋于饱和^[25],树脂的接触角基本保持不变(见图 2)。

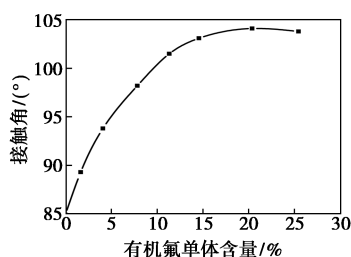


图 2 有机氟含量对涂膜接触角的影响

当 AA 树脂中引入 14.60% 的有机氟后,涂膜的接触角从 84.9° 增大至 103.7° (见图 3),表明在 AA 树脂中引入有机氟/硅后,树脂从亲水性转换成疏水性。

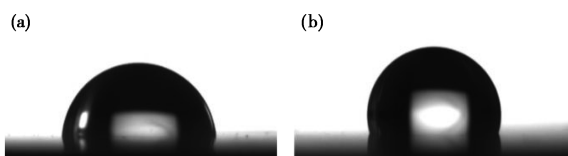


图 3 AA 树脂(a)和有机氟/硅 AA 树脂(b)的接触角

2.3 物理性能分析

表 1 为有机氟含量对涂膜物理性能的影响。由表 1 可以看出,随着有机氟含量的增加,树脂的 T_g 变化不大,所测 T_g 均在实验设计范围内^[26]。当有机氟含量低于 25.48% 时,附着力均不大于 2 级、

表 1 有机氟含量对涂膜性能的影响

$w(\text{有机氟})/\%$	$T_g/^\circ\text{C}$	转化率/ $\%$	附着力/级	硬度
0.00	34.9	90.75	0	HB
1.68	34.1	91.63	1	HB
4.10	36.3	94.54	1	HB
7.87	36.4	92.59	1	HB
11.36	35.1	90.52	1	HB
14.60	36.6	93.25	1	HB
20.41	37.2	92.61	2	B
25.48	38.2	91.10	1	HB

硬度基本为 HB,满足涂层要求。单体转化率均大于 90%,可视为完全反应。

2.4 电化学测试分析

理想的防污涂料除了具有很好的防污效果外,还必须同时具备优良的防腐性能。为了研究疏水氟/硅丙烯酸树脂的防腐性能,实验采用电化学阻抗谱(EIS)和极化技术(LSV)测试了树脂涂膜在静态人工海水中的腐蚀行为。

2.4.1 EIS 分析

采用美国 PARSTAT 2273 电化学工作站进行 EIS 测试。测试条件:涂膜为工作电极,大面积 Pt 网为辅助电极,饱和甘汞电极(SCE)为参比电极,电位偏振为 20mV,测试频率范围为 0.01~100Hz。实验介质为人工海水。涂膜基底为 500 目砂纸打磨的 A3 钢片,涂膜工作面积为 1.77cm²,平均膜厚为 40μm。

图 4 为树脂涂膜在静态人工海水中浸泡不同时间的 EIS 谱图。若以 $f=0.01\text{Hz}$ (f 为频率)时的阻抗值表征耐蚀性能^[27-28],则从图 4 中可以看出:随着涂膜在海水中浸泡时间的延长,阻抗值从约 $10^9\Omega\cdot\text{cm}^2$ 减小至约 $10^7\Omega\cdot\text{cm}^2$,并在浸泡 6d 后趋于稳定。表明在海水的腐蚀初期涂膜具有优异的防腐性能,浸泡 12d 后仍然具有较好的防腐性能(一般认为, $f=0.01\text{Hz}$ 时阻抗值达到 $10^6\Omega\cdot\text{cm}^2$ 的树脂防腐性能较好)。

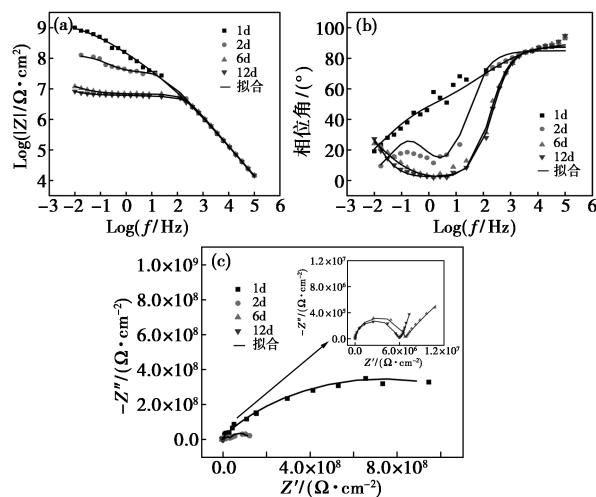


图 4 涂膜在静态人工海水中浸泡不同时间的 EIS 谱图

[(a)Bode 图;(b)Nyquist 图;(c)Nyquist 图]

注: $|Z|$ 表示模值; Z' 表示阻抗实部; $-Z''$ 表示阻抗虚部。

根据 EIS 谱图的特性,分别采用图 5 中的等效电路图对涂膜浸泡前后期的 EIS 谱图进行拟合分析,得到涂膜膜电阻(R_{po})和反应电阻(R_{ct})随时间

变化的规律(见图6)。

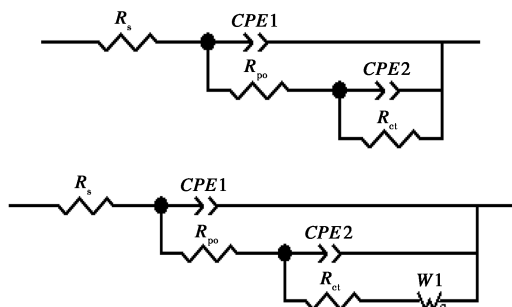


图5 EIS图谱拟合电路图

注: R_s 表示溶液电阻; $CPE1$ 、 $CPE2$ 分别表示涂膜膜电阻(R_{po})和反应电阻(R_{ct})对应电容; $W1$ 表示扩散电阻。

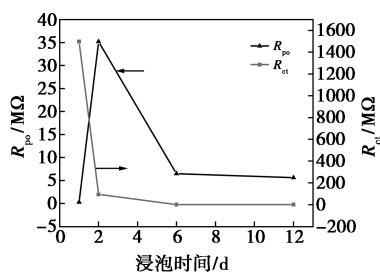


图6 R_{po} 和 R_{ct} 随时间变化的曲线图

由图6可以看出,涂膜在浸泡2d后, R_{po} 急剧增大至35MΩ;随后减小至约6MΩ并保持稳定。其主要原因是涂膜在浸泡2d后,涂膜吸收了一定的水分子并开始发胀,涂膜微孔变小,导致 R_{po} 增大;浸泡6d后涂膜溶胀引起涂膜微孔之间出现了新的导电通道,导致 R_{po} 减小。而涂膜在浸泡2d后, R_{ct} 从1500MΩ急剧减小至约100MΩ,表明涂膜吸水后,腐蚀介质透过涂层到达基底,并在基底发生电化学反应。

2.4.2 树脂涂膜的极化曲线分析

极化曲线采用CHI630D电化学工作站测试,扫描范围为 $-0.2 \sim 0.4V + E_{ocp}$ (其中 E_{ocp} 为开路电位),扫描速度为1mV/s,基底为500目砂纸打磨的A3钢片,样品的工作面积相同。

图7为树脂涂膜在浸泡1d和12d后测得的极化曲线。由图可以看出,相比浸泡1d的树脂,树脂浸泡12d后的腐蚀电位明显正移,同时腐蚀电流明显减小。说明浸泡12d后的树脂,其热力学稳定性和耐蚀性比浸泡1d的树脂好。主要原因可能是:侵蚀性粒子到达粗糙的基底后,在基底表面反应并形成腐蚀产物,随着浸泡时间的延长,腐蚀产物在基底表面形成一层薄的阻挡膜,将侵蚀性粒子与基底隔开。

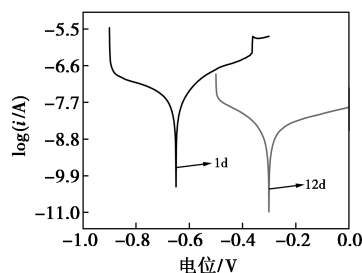


图7 树脂在人工海水中浸泡后的极化测试曲线图

注: i 为腐蚀电流。

3 结论

(1)采用自由基聚合法制备了疏水氟/硅丙烯酸树脂。当有机氟含量为14.60%时,树脂的综合性能最佳:接触角为 103.7° , T_g 为 $36.6^\circ C$,附着力为1级,硬度为HB,单体转化率为93.25%。

(2)在实验条件下,有机氟含量对树脂的接触角有明显的影响,对其他性能影响不大。

(3)从电化学测试分析可知,制备的涂膜具有较好的防腐性能。

参考文献

- [1] Ross C T. A conceptual design of an underwater vehicle[J]. Ocean Engineering, 2006, 33(16): 2087-2104.
- [2] Schultz M, Bendick J, Holm E, et al. Economic impact of biofouling on a naval surface ship[J]. Biofouling, 2011, 27(1): 87-98.
- [3] Ciriminna R, Bright F V, Pagliaro M. Ecofriendly antifouling marine coatings[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2015, 3(4): 559-565.
- [4] Mohammed J S. Micro- and nanotechnologies in plankton research[J]. Progress in Oceanography, 2015, 134: 451-473.
- [5] Detty M R, Ciriminna R, Bright F V, et al. Environmentally benign sol-gel antifouling and foul-releasing coatings[J]. Accounts of Chemical Research, 2014, 47(2): 678.
- [6] Almeida E, Diamantino T C, Sousa O D. Marine paints: the particular case of antifouling paints[J]. Progress in Organic Coatings, 2007, 59(1): 2-20.
- [7] Antizar-ladislao B. Environmental levels, toxicity and human exposure to tributyltin (TBT)-contaminated marine environment. A review[J]. Environment International, 2008, 34(2): 292-308.
- [8] Srinivasan M, Swain G W. Managing the use of copper-based antifouling paints[J]. Environmental Management, 2007, 39(3): 423-441.
- [9] Mohammed J S. Micro- and nanotechnologies in plankton research[J]. Progress in Oceanography, 2015, 134: 451-473.
- [10] Qian P, Chen L, Xu Y. Mini-review: molecular mechanisms of antifouling compounds[J]. Biofouling, 2013, 29(4): 381-400.

- [11] Borg D A, Trombetta L D. Toxicity and bioaccumulation of the booster biocide copper pyrrithione, copper 2-pyridinethiol-1-oxide, in gill tissues of salvelinus fontinalis (brook trout) [J]. Toxicology & Industrial Health, 2010, 26(3): 139-150.
- [12] Matthiessen P, Reed J, Johnson M. Sources and potential effects of copper and zinc concentrations in the estuarine waters of Essex and Suffolk, United Kingdom [J]. Marine Pollution Bulletin, 1999, 38(10): 908-920.
- [13] Champ M A. Economic and environmental impacts on ports and harbors from the convention to ban harmful marine anti-fouling systems [J]. Marine Pollution Bulletin, 2003, 46(8): 40-935.
- [14] 刘姣, 何其伟, 陈洪, 等. 船舶防污涂料的研究现状 [J]. 中国腐蚀与防护学报, 2014, 34(6): 483-488.
- [15] Wen L, Tian Y, Jiang L. Bioinspired super-wettability from fundamental research to practical applications [J]. Angewandte Chemie International Edition, 2015, 54(11): 3387-3399.
- [16] Brady Jr R F, Singer I L. Mechanical factors favoring release from fouling release coatings [J]. Biofouling, 2000, 15(1): 73-81.
- [17] Cheng S, Chen Y, Chen Z. Core-shell latex containing fluorinated polymer rich in shell [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2002, 85(6): 1147-1153.
- [18] 周晓东, 孙道兴, 王凤英, 等. 有机氟聚合物的应用研究进展 [J]. 有机氟工业, 2003, 2: 24-29.
- [19] 卢红梅, 钟宏. 有机硅在涂料中的应用 [J]. 有机硅材料, 2002, 16(6): 22-27.
- [20] Kavanagh C J, Quinn R D, Swain G W. Observations of barnacle detachment from silicones using high-speed video [J]. The Journal of Adhesion, 2005, 81(7): 843-868.
- [21] Sun X, Zhang F, Chen Y, et al. Preparation and properties of crosslinked network coatings based on perfluoropolyether/poly (dimethyl siloxane)/acrylic polyols for marine fouling-release applications [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2015, 132(17): 41860-41808.
- [22] Sun Q, Li H, Xian C, et al. Mimetic marine antifouling films based on fluorine-containing polymethacrylates [J]. Applied Surface Science, 2015, 344: 17-26.
- [23] 赵兴顺, 丁小斌, 张军华, 等. 甲基丙烯酸全氟辛基乙酯-甲基丙烯酸丁酯乳液共聚动力学 [J]. 高分子材料科学与工程, 2004, 20(6): 76-79.
- [24] 桂泰江, 王科. 低表面能海洋防污涂料的现状和发展趋势 [J]. 现代涂料与涂装, 2010, 13(11): 32-35.
- [25] 孙小英, 苏友权, 金鹿江, 等. 氟硅协同改性丙烯酸树脂的合成与防污性能研究 [J]. 高分子学报, 2013(1): 134-141.
- [26] 王季昌. 丙烯酸树脂玻璃化温度 (T_g) 的设计和选择 [J]. 中国涂料, 2008, 23(10): 52-56.
- [27] Potvin E, Brossard L, Larochelle G. Corrosion protective performances of commercial low-voc epoxy/urethane coatings on hot-rolled 1010 mild steel [J]. Progress in Organic Coatings, 1997, 31(4): 363-373.
- [28] Chen M, Yu Q, Reddy C, et al. Model study investigating the role of interfacial factors in electrochemical impedance spectroscopy measurements [J]. Corrosion, 2000, 56(7): 709-721.
- 收稿日期: 2017-02-27
修稿日期: 2018-03-04

(上接第 159 页)

- [4] 郭靖茹, 韩枫, 李春荣, 等. Cu 掺杂 TiO_2 光催化降解有机染料的研究 [J]. 应用化工, 2016, 45(4): 653-656.
- [5] 尚毅林, 管玉江, 陈彬, 等. 氮掺杂二氧化钛复合陶瓷膜处理罗丹明染料废水 [J]. 扬州大学学报: 自然科学版, 2015, 18(3): 74-78.
- [6] Dahri M K, Kooh M R R, Lim L B L. Water remediation using low cost adsorbent walnut shell for removal of malachite green: equilibrium, kinetics, thermodynamic and regeneration studies [J]. J Environ Chem Eng, 2014, 2: 1434-1444.
- [7] 陈玉, 王少平. 核桃壳活性炭吸附甲基橙的性能研究 [J]. 应用化工, 2016, 45(1): 127-130.
- [8] Lim L B L, Priyantha N, Mansor N H M. Artocarpus altilis (breadfruit) skin as a potential low-cost biosorbent for the removal of crystal violet dye: equilibrium, thermodynamics and kinetics studies [J]. Environ Earth Sci, 2015, 73: 3239-3247.
- [9] Kooh M R R, Lim L B L, Dahri M K, et al. Azolla pinnata: an efficient low cost material for removal of methyl violet 2B by using adsorption method [J]. Waste Biomass Valor, 2015, 6: 547-559.
- [10] 徐启杰, 潘庆才, 张昕, 等. 活性白土/壳聚糖复合物对印染污染物的吸附性能研究 [J]. 应用化工, 2016, 45(4): 667-671.
- [11] Nagpal U M K, Bankar A V, Pawar N J, et al. Equilibrium and kinetic studies on biosorption of heavy metals by leaf powder of paper mulberry (Broussonetia papyrifera) [J]. Water Air Soil Pollut, 2011, 215: 177-188.
- [12] 李薇, 孙志宇, 马宏飞, 等. 银杏落叶对孔雀石绿的生物吸附作用 [J]. 应用化工, 2015, 44(11): 2001-2005.
- [13] Zehra T, Priyantha N, Lim L B L. Removal of crystal violet dye from aqueous solution using yeast-treated peat as adsorbent: thermodynamics, kinetics, and equilibrium studies [J]. Environ Earth Sci, 2016, 75: 357-372.
- [14] Khan T A, Rahman R, Khan E A. Decolorization of bismarck brown R and crystal violet in liquid phase using modified pea peels: non-linear isotherm and kinetics modeling [J]. Model Earth Syst Environ, 2016, 2: 141-152.
- [15] Belala Z, Jeguirim M, Belhachemi M, et al. Biosorption of basic dye from aqueous solutions by date stones and palm-trees waste: kinetics, equilibrium and thermodynamic studies [J]. Desalination, 2011, 271(1-3): 80-87.
- [16] Dai Wei, Yu Huijing, Ma Na, et al. Adsorption equilibrium and kinetic studies of crystal violet and naphthol green on torreyagrandis-skin-based activated carbon [J]. Korean J Chem Eng, 2015, 32(2): 335-341.
- 收稿日期: 2017-02-18
修稿日期: 2017-04-10