

水凝胶改性有机硅海洋防污涂料的 制备与性能研究

刘 琳 孙 森 齐晓彤 李海周 朱立群

(中国矿业大学(北京)材料科学与工程系,北京 100083)

摘 要 制备了新型水凝胶改性有机硅海洋防污涂料,通过亲水高分子使涂层表面形成水化层以降低污损生物附着。利用红外光谱检测含氢硅油转化率以确定面漆粘结剂的转化率。通过设计四因素三水平正交试验,探究不同涂装体系的防污性能。通过粘附力测试、接触角测试、盐雾实验、浸泡实验、极化测试和防污性能实验等手段探究涂装体系的表面质量、耐腐蚀性能及防污性能。结果表明:制备的涂装体系在实验室沉浸实验中具有良好的防污效果。水凝胶改性有机硅防污涂层能在表面形成薄的水膜,有效地阻止了污损生物的粘附;通过调整侧链聚乙二醇丙基醚的分子量、反应温度、催化剂用量和硅油含氢量,可以合成相应的粘结剂调整涂层表面能;静态下涂层的防污效果比动态下更好。

关键词 有机硅,中间漆,接触角,防污涂料

Preparation and property of hydrogel modified silicone marine antifouling coating

Liu Lin Sun Sen Qi Xiaotong Li Haizhou Zhu Liqun

(Department of Materials Science and Engineering, China University of Mining and
Technology (Beijing), Beijing 100083)

Abstract A new hydrogel modified silicone marine antifouling coatings was prepared, The formation of hydration layer by hydrophilic polymer on the coating surface can reduce the possibility of contamination of biological contamination. The conversion of hydrogen-containing silicone oil was determined by infrared spectroscopy to determine the conversion of top coat. To explore the anti-fouling performance of different coating system, a four-factor three-level orthogonal experiment was designed. The surface quality, corrosion resistance and antifouling performance of coating system were investigated by means of adhesion test, contact angle test, salts pray test, immersion experiment, polarization test and antifouling performance experiment. The study found that the coating system had good antifouling effect in the laboratory immersion experiment. Hydrogel modified silicone marine antifouling coating can form a thin water membrane in the surface, effectively prevented the adhesion of fouling organisms. By adjusting the molecular weight of the side chain of APEG, the reaction temperature, amount of catalyst and hydrogen content of silicone oil, the corresponding binder can be synthesized to adjust the surface energy of coating. The difference of hydrogen content in hydrogen-containing silicone oil and the addition order of silane coupling agent may affect the combination of intermediate paint and top coat. The antifouling effect under the static condition was better than that under the dynamic condition.

Key words silicone, intermediate paint, contact angle, antifouling paint

海洋防污可以减少海洋生物的附着,因而可以防止因海洋生物附着带来的船舶航速减慢,燃油增加等现象,且可避免海水管道及养殖网具堵塞、水下设施破坏等问题^[1-2]。20 世纪中期出现的含有机锡

杀虫剂防污涂料具有良好的防污效果,但对海洋危害严重,所以开发低表面能、环境友好的新型防污涂料成为国内外海洋防污涂料研究的重点^[3-4]。

低表面能防污涂料是目前新型防污涂料的一个

作者简介:刘琳(1978-),女,副教授、硕士研究生导师,主要从事表面强化技术及涂层材料、微纳制造、粉末微注射成形、材料成形过程的模拟仿真研究。

主要研究方向,它利用涂层本身所具有的低表面能特性,使污损生物与涂层的表面润湿性差,难以附着或附着不牢,在船舶航行或冲刷的剪切力作用下使污损生物清除^[5]。目前,低表面能防污涂料主要包括有机氟体系及有机硅体系,其中有机硅体系的低表面能防污涂料在高航速的船体上应用比较成功,但在低航速情况下防污效果不理想^[6-7]。

本研究采用水凝胶改性有机硅低表面能防污涂料,通过亲水高分子使涂层表面形成水化层,从而降低污损生物附着^[8]。考察了侧链聚乙二醇丙基醚分子量、反应温度、催化剂用量和硅油含氢量等因素对水凝胶改性有机硅防污涂装体系粘附力、耐蚀性能及防污性能的影响。

1 实验部分

1.1 水凝胶改性低表面能有机硅防污涂料体系的制备

选用厚度为 2mm 的 Q235C 钢板为底材,样板尺寸为 35mm×50mm。将钢板放入酒精中用超声波清洗仪清洗 10min,其后吹干进行机械喷砂,选用 50 目金刚砂,用喷砂机进行表面除锈和粗化处理,使除锈等级达到 Sa2.5。底漆采用重防腐环氧底漆[海虹老人涂料(中国)有限公司]。将该双组分底漆按比例混合后,空气喷涂在预处理好的钢板上,干燥 3d 备用。

按表 1 进行中间漆组分设计,组分一与组分二混合搅拌加热到 70℃,冷却到室温得到中间漆。中间漆 23[#] 和 28[#] 的组分一成分相同,但组分二中加入硅烷偶联剂的步骤和反应不同。中间漆 23[#] 的组分二分两个步骤混合,首先加入曼尼希碱、溶剂二甲苯和双酚 A 环氧树脂,反应 24h,利用曼尼希碱的阴离子效应打开环氧双键;之后加入硅烷偶联剂 KH-560 和 A-171,使打开的环氧双键与硅烷偶联剂及粘附力促进剂反应,形成大分子链。中间漆 28[#] 的组分二无需混合,即将曼尼希碱、溶剂二甲苯、双酚 A 环氧树脂及两种硅烷偶联剂同时加入,搅拌,反应 24h,形成大分子链。

将含氢硅油与硅烷偶联剂、聚乙二醇丙基醚(APEG)在铂(0)-1,3-二乙烯-1,1,3,3-四甲基二硅氧烷催化剂作用下反应合成水凝胶改性有机硅防污涂料体系的粘结剂。含氢硅油在铂催化剂的作用下先与硅烷偶联剂反应,后再接枝亲水侧链,形成粘结剂。将粘结剂、端羟基聚硅氧烷、颜填料和溶剂按比例混合后,加入固化剂正硅酸乙酯和二月桂酸二丁

表 1 中间漆组分设计

组分	原料	23 [#]	28 [#]
组分一 填料		TiO ₂	TiO ₂
流变剂		气相 SiO ₂	气相 SiO ₂
颜料		Fe ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃
溶剂一		正丁醇	正丁醇
溶剂二		二甲苯	二甲苯
树脂一		氯醚树脂 MP25	氯醚树脂 MP25
树脂二		双酚 A 环氧树脂	双酚 A 环氧树脂
粘附力促进剂		聚二甲基硅氧烷	聚二甲基硅氧烷
组分二 步骤一			
阴离子		曼尼希碱	曼尼希碱
溶剂		二甲苯	二甲苯
树脂		双酚 A 环氧树脂	双酚 A 环氧树脂
硅烷偶联剂一		—	偶联剂 KH-560
步骤二			
硅烷偶联剂二		—	偶联剂 A-171
硅烷偶联剂一		偶联剂 KH-560	—
硅烷偶联剂二		偶联剂 A-171	—

基锡,制备防污涂料面漆。端羟基聚硅氧烷和粘附剂在二月桂酸二丁基锡的作用下,与正硅酸乙酯发生缩聚反应,形成有机硅树脂网络结构,进而固化形成涂层。

1.2 测试方法

采用百格刀法测试涂层间的粘附力;利用接触角测试仪(DSA20 型,德国克吕士公司)测量去离子水在有机硅防污涂料表面的接触角;面漆粘结剂合成前后的结构变化利用傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR,IR-960 型,天津瑞岸科技有限公司)进行分析;按照 GBT10125—1997《人造气氛腐蚀实验—盐雾实验》对有机硅防污样板进行盐雾实验;采用电化学工作站(CS 型,武汉科思特仪器公司)进行极化曲线测试;使用舟形藻来模拟现实海洋污损环境,进行防污性能实验;通过实验室静态沉浸实验和动态沉浸实验测定有机硅防污涂料的防污性能。

2 结果与讨论

2.1 正交试验

采用四因素三水平的正交实验,研究侧链 APEG 分子量、反应温度、催化剂用量和硅油含氢量等 4 种合成因素对水凝胶改性有机硅防污面漆表面

接触角的影响,结果见表 2。由表可知,侧链 APEG 的分子量对面漆表面接触角的影响最大,其次为反应温度、催化剂用量和硅油含氢量。随侧链 APEG 分子量增大,合成面漆的表面接触角增大,疏水性增强。这是由于含氢硅油和端羟基聚硅氧烷都是疏水结构,侧链 APEG 是亲水基团,因此 APEG 的加入能够减小面漆的表面接触角。与此同时,APEG 分子量增大能减弱亲水性,故面漆随侧链 APEG 分子量的增大,接触角增大,疏水性增强。随反应温度的升高,合成面漆表面接触角先增大后减小。合成中催化剂用量的增加会减小面漆的表面接触角,减弱其疏水性。因此,可通过调整侧链 APEG 的分子量、反应温度、催化剂用量和硅油含氢量,合成相应的粘结剂,调整水凝胶改性有机硅防污面漆的表面能。

表 2 正交转化率极差分析

实验号	面漆 编号	A 温度/ ℃	B 催化剂量/ ($\times 10^{-6}$)	C APEG 分子量	D 含氢 量/%	氢转 化率/ %	接触角/ ($^{\circ}$)
1	M-506	1(80)	1(20)	1(500)	1(0.42)	95.8	105
2	M-508	1(80)	2(10)	2(350)	2(0.5)	96.1	97
3	M-509	1(80)	3(30)	3(700)	3(0.3)	81.4	108
4	M-510	2(70)	1(20)	2(350)	3(0.3)	63.5	88
5	M-511	2(70)	2(10)	3(700)	1(0.42)	80.5	106
6	M-507	2(70)	3(30)	1(500)	2(0.5)	90.9	104
7	M-512	3(90)	1(20)	3(700)	2(0.5)	100.0	105
8	M-513	3(90)	2(10)	1(500)	3(0.3)	99.7	102
9	M-514	3(90)	3(30)	2(350)	1(0.42)	87.4	79
Kpg	Kg1	310.05	297.61	311.17	290.23		
	Kg2	297.96	305.48	263.18	305.28		
	Kg3	285.36	290.28	319.02	297.36		
$\overline{Kpg}$	Kg1	103.35	99.203	103.72	96.743		
	Kg2	99.32	101.827	87.73	101.76		
	Kg3	95.12	96.76	106.34	99.12		
Rg		8.23	5.07	18.61	5.02		

2.2 FT-IR 分析

M510 和 M512 的 FT-IR 谱图见图 1。从图可知,在 2954.3~2862.4 cm^{-1} (m, V C—H,—CH₃ 和 —CH₂—)、1261.2~1257.1 cm^{-1} (s, δ C—H, Si—CH₃)、1138.8~1057.1 cm^{-1} (s, V Si—O)和 808.2~800 cm^{-1} (s, V Si—C, Si—CH₃, Si—CH₂—)处,存在由聚二甲基硅氧烷链段所产生的 4 组特征吸收

峰,说明产物中有 $[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]_n$ 存在。2869.4 cm^{-1} 处归属于—CH₂—CH 基的伸缩振动吸收峰较强,表明产物中含有的亚甲基数目较多;发生在 1057.1~1122.4 cm^{-1} 处的双肩峰为 Si—O—Si 峰,是产物末端大量 APEG 中 C—O 基与 Si—O 基峰重叠产生的结果,Si—O—C 峰的出现证明 APEG 接枝到了含氢硅油链上。

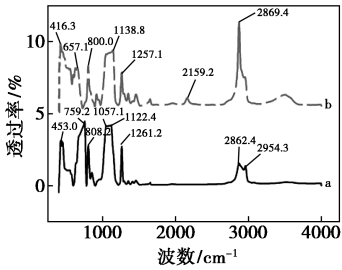


图 1 M-510(a)和 M-512(b)的 FT-IR 谱图

2.3 耐腐蚀性分析

为检测海洋防污涂料的耐蚀性,进行极化测试和中性盐雾实验,通过对比不同涂装体系在一定条件下的测试结果分析比较各涂装体系耐蚀性好坏,结果见图 2。由图可知,进行盐雾实验 1000h,涂装体系无腐蚀及鼓泡,说明涂装体系各涂层间粘附力较好,耐腐蚀性较好。试样示意图拍自盐雾实验箱,未经吹干,可看出试样 M-512 表面有大量水滴,主要原因是 M-512 中侧链 APEG 分子量为 700,疏水性较强,表面的水膜易聚合成的水滴。

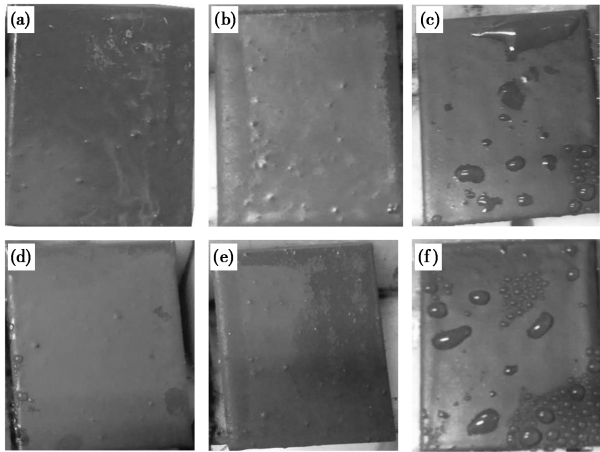


图 2 1000h 盐雾实验示意图

[(a)23-M-508; (b)23-M-510; (c)23-M-512; (d)28-M-508; (e)28-M-510; (f)23-M-512]

接触角测试发现 M-512 的表面接触角为 105°, M-508 的表面接触角为 97°, M-510 的表面接触角为 88°。其中 M-512 的表面接触角最大,疏水性更强。与耐腐蚀性实验测试结果一致。

各涂装体系的塔菲尔 (Tafel) 分析结果见表 3, 两种涂装体系 600h 后的极化曲线见图 3。由图表可知, 28[#] 中间漆与面漆的涂装体系较 23[#] 中间漆与相应面漆的涂装体系而言腐蚀速率更低, 有更好的耐腐蚀性。这与粘附力测试结果一致。几组涂装体系中腐蚀速率最低的是 28-M-510 和 28-M-512。

表 3 各涂装体系 Tafel 分析结果

组别	自腐蚀电流密度 $I_{\text{corr}}/(\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2})$	腐蚀电位 E_{corr}/V	腐蚀速率 $R_{\text{corr}}/(\text{mm}\cdot\text{a}^{-1})$
23-M-508	12.3×10^{-4}	-0.371	0.3315
23-M-510	12.4×10^{-4}	-0.632	0.1962
23-M-512	10.6×10^{-4}	-0.468	0.2265
28-M-508	11.7×10^{-4}	-0.653	0.2226
28-M-510	10.9×10^{-4}	-0.708	0.1681
28-M-512	12.1×10^{-4}	-0.724	0.1671

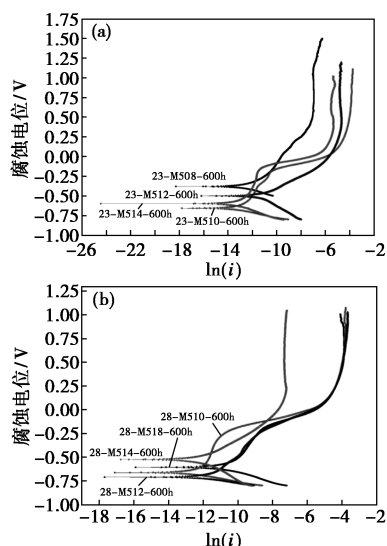


图 3 23[#] (a) 和 28[#] (b) 中间漆与相应面漆涂装体系的极化曲线图 (600h)

2.4 防污性能分析

选用对海洋大型污损生物附着起到重要作用的舟形藻作为目标生物, 实验室沉浸实验分静态与动态两种, 模拟海洋生物在防污涂料表面的粘附。根据面漆表面接触角的大小, 选取中间漆 23[#] 和 28[#], 面漆 M-508、M-510、M-512 组成涂装体系探究其耐腐蚀性。进行 60d 的静态/动态沉浸实验, 结果见图 4。

由图可知, 静态沉浸下, 两种涂装体系表面粘附量均为微量, 说明水凝胶改性有机硅防污涂装体系在静态条件下有较好的防污性能, 但 23-M-508 试样板上有少量鼓泡, 说明该体系抗腐蚀性能不佳。

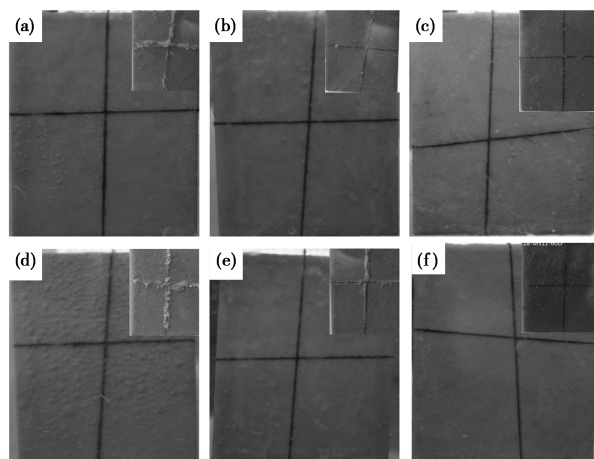


图 4 23[#] (a) 和 28[#] (b) 中间漆与相应面漆的静态/动态沉浸实验示意图 (60d)

[(a) 23-M-508; (b) 23-M-510; (c) 23-M-512; (d) 28-M-508; (e) 28-M-510; (f) 23-M-512; 右上角插图为动态沉浸实验结果]

比较可知, 涂层在静水状态下的防污效果要好于低速动态下, 说明水凝胶改性有机硅防污涂层形成的表层水膜对海洋生物的附着和生长起到了抑制。这是因为在静水状态下, 亲水的涂层表面形成水膜, 使试样板受到水膜的保护, 减少了污损生物的附着空间, 使之不能附着生长。

在动态沉浸条件下, 随沉浸时间的延长, 涂层表面的舟形藻粘附增加。低速动态状态时, 在水流的微动冲刷下, 涂层表层水膜局部遭到破坏, 为污损生物附着提供了条件, 因而静态沉浸下的防污效果好于动态沉浸。用水冲刷后, 表面附着的舟形藻能轻易脱落, 并能清晰的看到涂层表面有一层薄水膜, 说明制备的水凝胶低表面能有机硅防污涂装体系的防污性能较稳定。其中, M-510 的表面粘附量最少, 且有随表面接触角增大而增加的趋势。说明水凝胶改性有机硅低表面能防污涂层在表面形成薄水膜有效阻止了污损生物粘附。

3 结语

(1) 侧链 APEG 分子量对接触角的影响最大, 其次是反应温度、催化剂用量和硅油含氢量。通过调整侧链 APEG 分子量、反应温度、催化剂用量和硅油含氢量, 合成相应的粘结剂, 可控制涂层的表面能。

(2) M-510 的表面粘附量最少, 且有随表面接触角增大而增加的趋势。说明水凝胶改性有机硅低表面能防污涂层在表面形成薄水膜有效地阻止了污损生物粘附。

(下转第 112 页)