

纳米 SiO_2 /改性丙烯酸树脂低表面能防污涂料

史洪微¹, 刘福春¹, 韩恩厚¹, 郝庆辉², 邱再明²

(1. 中国科学院金属研究所 国家金属腐蚀控制工程技术研究中心, 辽宁 沈阳 110016)

(2. 大连裕祥科技集团有限公司, 辽宁 大连 116033)

摘要: 低表面能防污涂料是船舶涂料的一个重要分支。利用有机硅改性的丙烯酸树脂作为成膜物质, 纳米 SiO_2 为填料, 制备了低表面能纳米复合防污涂料。考察了有机硅单体对改性丙烯酸树脂性能的影响, 发现随着有机硅含量的增加, 改性后的树脂粘度减小, 水接触角增加。研究了氟硅烷改性纳米 SiO_2 含量对涂层形貌和水接触角的影响。结果表明, 添加少量的氟硅烷处理的纳米 SiO_2 (1% 和 3%) 可显著增大涂层的水接触角, 提高涂层的防污性能。添加纳米 SiO_2 浆的涂层的水接触角要高于添加接枝氟硅烷纳米 SiO_2 的涂层, 而后者要高于添加未接枝氟硅烷纳米 SiO_2 的涂层。当纳米 SiO_2 的添加量在 1% 和 3% 时, 涂层的水接触角分别达到 101.8° 和 103° 。采用纳米浓缩浆工艺分散后的纳米 SiO_2 可以使涂层的表面形成微米-纳米的特征形貌, 从而实现防污的目的。

关键词: 纳米 SiO_2 ; 防污涂料; 氟硅烷; 低表面能

中图分类号: TQ637.2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2014)02-0095-06

Antifouling Coating with Low Surface Energy Based on Silicone Modified Acrylic Resin and Nano SiO_2

SHI Hongwei¹, LIU Fuchun¹, HAN Enhou¹, HAO Qinghui², QIU Zaiming²

(1. National Engineering Research Center for Corrosion Control, Institute of Metals Research, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016, China)

(2. Dalian Yuxiang Science & Technology Corporation, Dalian 116033, China)

Abstract: Antifouling coating with low surface energy is an important branch of marine coatings. In the present work, an organosilicone modified acrylic resin was used as coating matrix and nano SiO_2 was used as filler to prepare an antifouling coating with low surface energy. The effect of silicone monomer content on the properties of the modified acrylic resin was investigated. It was found that with the increase of silicone monomer content, the viscosity of the modified acrylic resin decreases, while the water contact angle of the modified acrylic resin increases. The effect of nano SiO_2 content on the coating morphology and water contact angle was studied. The results show that the addition of small amount of nano SiO_2 (1% and 3%) that was treated by fluorosilane can significantly increase water contact angle and improve the anti-fouling property of the coatings. The water contact angle of polyurethane coating with addition of nano SiO_2 paste is higher than that of polyurethane coating with addition of fluorosilane modified SiO_2 , while the later is higher than that of polyurethane coating with addition of unmodified SiO_2 . When the contents of nano SiO_2 are 1% and 3%, the water contact angles of the coatings reach 101.8° and 103° , respectively. The dispersed nano SiO_2 in concentrated paste contributes to the micro-nano structure of coating surface, which benefits the anti-fouling property.

Key words: nano SiO_2 ; anti-fouling coatings; fluorosilane; low surface energy

1 前言

船舶底部的生物附着问题加速了船舶的燃油消耗量。据国际海事组织(IMO)估计, 随着世界船舶燃油消耗量的增加, 如果没有任何改变和采用新技术, 到2020年整个行业空气污染物排放量会增加38%~72%。防污涂料是提高燃油效率的一种办法, 其可以改善船舶

收稿日期: 2013-11-01

基金项目: 国家自然科学基金项目(51001109); 国家科技支撑计划项目(2009BAE70B01)

第一作者及通讯作者: 史洪微, 男, 1975年生, 副教授, 硕士生导师, Email: hwshi@imr.ac.cn

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.2014.02.04

的速度和效率,防止生物附着。据估计,防污涂料能为船舶工业每年节约 600 亿美元燃油费,并且每年减少 3.84 亿 t 二氧化碳和 360 万 t 二氧化硫排放量。然而,各种防污剂如有机锡、氧化汞、DDT 等的使用,也带来了严重的环境污染^[1]。国际海事组织于 2008 年已经全面禁止防污涂料中使用有机锡,氧化亚铜的使用也已经受到限制。因此,开发新型的无毒防污涂料已经迫在眉睫。

新型无毒防污涂料的开发主要包括:发展新型的无毒防污剂和防污涂料、低表面能防污涂料。其中,生物防污剂的提取和应用已经成为一个热点^[2]。低表面能防污涂料俗称“不粘”涂料。一般认为,涂层的表面能只有在低于 $2.5 \times 10 \text{ mN/m}$ 时(即涂层与液体的接触角大于 98°)才具有防污效果。低表面能防污降阻材料表面光滑,是一种集降阻、节能和防污多种功效的新型涂层,是近几年来研究的焦点,并已取得一定进展^[3-4]。但需要克服有机硅、有机氟树脂涂料附着力低的问题。除了采用具有低表面能的防污树脂,另一种可选择的制备低表面能防污涂料的手段就是在涂膜表面构建微米-纳米结构,达到防污目的。在小范围精细设计微观微-纳米结构^[5],可实现涂层疏水的目的,然而,这样的精细结构的设计过程过于复杂,对于涂料这样需要大范围施工的材料并不适用。所以,制备大范围疏水性的海洋防污涂料关键阻碍在于很难实现用单纯的涂料制备手段获得涂层的微-纳米精细结构。而涂料中添加纳米粒子有可能实现这种微-纳米结构,但首先要解决纳米粒子的均匀分散问题。

纳米粒子采用超分散剂、溶剂和助剂等可制备纳米浓缩浆。纳米浓缩浆技术制得的纳米粒子可以使通常为团聚态的粒子呈现分散状态,且浆液具有良好的贮存稳定性^[6-8],很好解决了国内外纳米粒子分散和应用的难题。在添加纳米浆获得的涂料中,纳米粒子的小尺寸效应得到充分的发挥,获得的涂层可明显改进传统涂层的耐磨性、耐蚀性、耐候性等^[9-12]。

本文首先合成了低表面能的有机硅改性丙烯酸树脂,后将其作为涂料的成膜物,并添加能够进一步降低涂膜表面能的纳米二氧化硅($10 \sim 20 \text{ nm}$)。纳米二氧化硅进行了氟硅烷改性和纳米浆的分散,使疏水化后的纳米粒子均匀地分散到涂膜中,使涂层具有微米-纳米的表面结构,从而降低涂膜的表面能,增大涂膜的接触角,实现涂层防污的目的。

2 实验部分

2.1 主要原料

涂层基材:马口铁。涂料原料:纳米 SiO_2 ($10 \sim$

20 nm),有机硅丙烯酸树脂,异氰酸酯,钛白粉、铁红、滑石粉,其他溶剂和助剂(均为工业级)。

2.2 有机硅改性丙烯酸树脂的合成

首先,将有机溶剂与引发剂偶氮二异丁腈按一定比例混合至均匀,组成混合溶液;在四口圆底烧瓶中加入混合溶液,升温至 $50 \sim 90^\circ\text{C}$;再均匀滴加有机硅单体、甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸正丁酯、甲基丙烯酸异冰片酯和丙烯酸羟乙酯,控制滴加速度为 $1 \sim 3 \text{ h}$ 之间滴完;然后保温 $1 \sim 3 \text{ h}$,补加部分混合溶液,继续保温 $2 \sim 4 \text{ h}$,出料。

2.3 纳米 SiO_2 的氟硅烷改性和纳米浆的制备

氟硅烷 FT 用过量的水进行水解。水解后的硅烷和纳米 SiO_2 混合。然后,对悬浮态的纳米 SiO_2 进行过滤、干燥,并研磨成粉。在使用之前,氟硅烷处理之后的纳米 SiO_2 在 140°C 下加热 1 h 以去除未接枝的硅烷。将超分散剂、溶剂和氟硅烷处理后的纳米 SiO_2 混合、球磨,制备纳米 SiO_2 的浓缩浆^[13]。

2.4 低表面能防污涂料的制备

纳米色漆的制备 将有机硅改性丙烯酸树脂、氟硅烷改性纳米 SiO_2 的浓缩浆、其他颜填料,以及其他溶剂和助剂,分散后制备成防污涂料组分一。异氰酸酯用溶剂分散后制备成防污涂料组分二。组分一和组分二按 $5:1$ 混合均匀,制备得到涂膜。

纳米清漆的制备 制备过程如色漆,只使用纳米 SiO_2 的浓缩浆,不使用其他颜填料、溶剂和助剂,组分一和组分二按 $3:1$ 混合均匀,以马口铁作为基材,制备得到涂膜。

2.5 涂层性能表征

涂层的水接触角采用水接触角测定仪(JC2000D2, Powereach 公司)进行测定。用于测定的水和二碘甲烷的量为 $2 \mu\text{L}$ 。每个样品表面测 6 个点,并取平均值。涂层表面的颗粒尺寸和分布采用 XL30 型扫描电子显微镜(SEM)进行观察,颗粒的平均粗糙度(Ra)采用 Pico-SPM 型原子力显微镜(AFM)进行测量。

3 结果与讨论

3.1 硅单体对改性树脂性能的影响

选择了热固性丙烯酸改性有机硅树脂作为目标树脂。通过引入侧链具有羟基的丙烯酸酯单体使丙烯酸树脂能够进一步交联,与异氰酸酯固化剂制成双组分涂料。采用了较常用的偶氮型引发剂偶氮异丁腈(AIBN)作为引发剂,选择甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸异冰片酯、丙烯酸正丁酯、丙烯酸羟乙酯、乙烯基三异丙氧基硅烷为树脂合成单体。硅单体含量是影响改性树脂表面

能的主要因素，考察了硅单体含量和丙烯酸聚氨酯涂膜性能的关系。硅单体含量与树脂粘度和涂膜水接触角的关系分别见图 1，2。结果表明，有机硅改性丙烯酸树脂的粘度随硅单体的含量增加而降低，丙烯酸聚氨酯涂层的接触角随硅单体含量的增加而提高。图 3 显示了合成树脂制成的丙烯酸聚氨酯涂膜的水接触角和普通丙烯酸聚氨酯涂膜的水接触角。图 3a 是改性丙烯酸聚氨酯涂层与水的接触角，其测试数值在 90°~99°之间。图 3b 是普通的丙烯酸聚氨酯涂层与水的接触角，其测试数值在 63°~67°之间。数据说明，有机硅改性后的丙烯酸树脂的疏水性得到明显增强，成功获得具有低表面能的防污树脂。

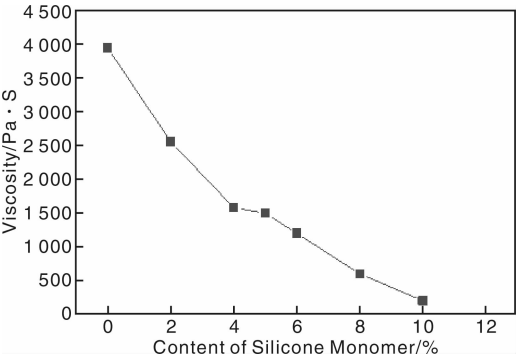


图 1 合成树脂粘度和硅单体含量之间的关系

Fig. 1 Evolution of viscosity of synthesized resin with content of silicone monomer

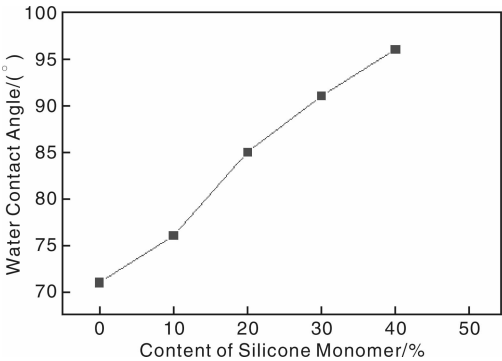


图 2 涂膜接触角和硅单体含量之间的关系

Fig. 2 Evolution of water contact angle of film with content of silicone monomer

3.2 氟硅烷改性纳米 SiO₂ 对涂料防污性能的影响

利用纳米 SiO₂ 表面富羟基的特性，采用氟硅烷 FT 对纳米 SiO₂ 进行处理，处理前后的红外光谱如图 4 所示。图 4a 显示处理前的纳米 SiO₂ 在峰位 3 420 cm⁻¹ 处信号较强，而图 4b 显示的处理后的纳米 SiO₂ 在同一峰位的信号则较弱。这表明，经氟硅烷处理后，纳米 SiO₂

表面的羟基大大减少。处理后的纳米 SiO₂ 出现在了 2 360 cm⁻¹ 的 -NH 的特征峰，表明 FT 已经成功接枝到纳米 SiO₂ 上。经过氟硅烷处理后，纳米 SiO₂ 实现了亲水化向疏水化的转变，从而有利于制备表面能更低的纳米涂层。

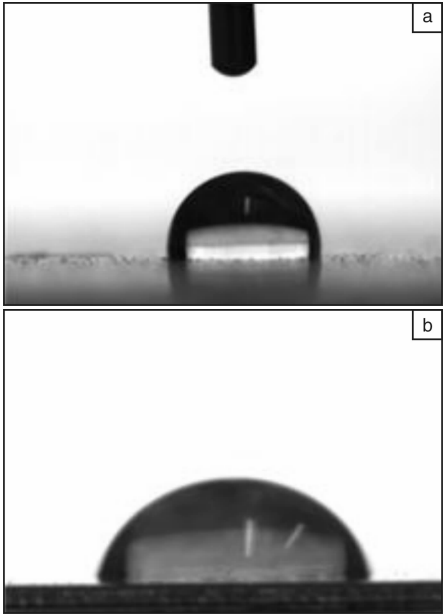


图 3 改性丙烯酸聚氨酯涂层 (a) 和普通丙烯酸聚氨酯涂层 (b) 的水接触角照片示例

Fig. 3 Schematic of water contact angles of (a) modified acrylic polyurethane coating and (b) unmodified acrylic polyurethane coating

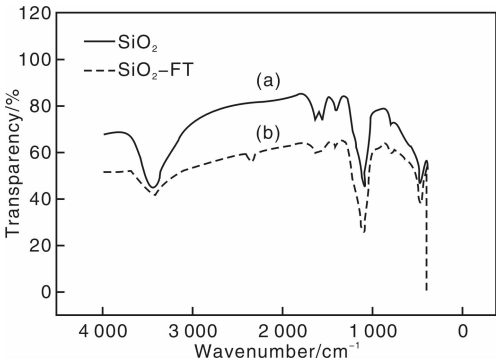


图 4 氟硅烷改性纳米 SiO₂ 前后的红外光谱

Fig. 4 FTIR spectra of nano SiO₂ (a) and fluorosilane modified nano SiO₂ (b)

采用超分散剂、溶剂和氟硅烷处理后的纳米 SiO₂ 制备了纳米浓缩浆^[13]。再将纳米浓缩浆添加到有机硅改性丙烯酸聚氨酯涂层中。采用两步法添加纳米 SiO₂ 到涂层中，即先以氟硅烷处理纳米 SiO₂，再制备纳米浓缩浆实现对纳米 SiO₂ 的良好分散，制备得到低表面能

纳米复合防污涂料^[14]。从图 5 可以看出,添加纳米 SiO₂ 浆的涂层的水接触角要高于添加只接枝氟硅烷纳米 SiO₂ 的涂层,而后者要高于添加未接枝氟硅烷纳米 SiO₂ 的涂层。对于添加氟硅烷处理纳米 SiO₂ 浓缩浆的涂层,当纳米 SiO₂ 的添加量在 1% 和 3% 时,涂层的水接触角分别达到 101.8° 和 103°。这个结果说明,分散良好的氟硅烷处理纳米 SiO₂ 对提高涂层的防污效果有促进作用。同时也证明,氟硅烷处理使纳米 SiO₂ 表面疏水化,有利于提高涂层的防污能力。

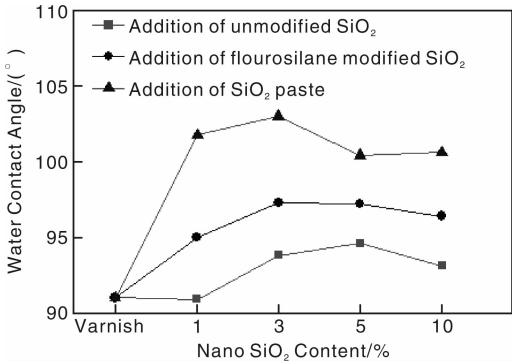


图 5 3 种有机硅改性丙烯酸聚氨酯清漆涂层水接触角随纳米 SiO₂ 添加量的变化

Fig. 5 Evolution of water contact angle of silicone modified polyurethane coatings with nano SiO₂ content

将不同含量纳米 SiO₂ 浓缩浆添加到有机硅改性丙烯酸聚氨酯色漆中,涂层表面形貌如图 6 所示。由图 6 可见,添加 1% 和 3% 的纳米 SiO₂ 的色漆表面纳米粒子

没有明显的团聚现象出现,纳米颗粒均匀分散在涂层的表面。添加 5% 和 10% 的纳米 SiO₂ 的色漆,纳米颗粒出现了团聚,团聚颗粒的粒径达到 0.8 ~ 1 μm。可以看出,色漆的 SEM 形貌结果和清漆的水接触角结果是对应的,即添加 1% 和 3% 的纳米 SiO₂ 浆,即可以充分提高涂层的水接触角,继续增加纳米 SiO₂ 的含量,反而使涂层的水接触角下降。

采用原子力显微镜 (AFM) 对低表面能纳米复合防污涂层进行微观形貌观察 (图 7)。结果发现,有机硅丙烯酸聚氨酯涂层的清漆表面存在大量缺陷,这样的涂层不利于形成疏水表面 (图 7a)。加入添加 3% 纳米 SiO₂ 浆以后,涂层表面形成了微米凸起,同时也形成了大量的纳米凸起 (图 7b)。这样,涂层表面就形成了大量的微-纳米的分形结构^[15],这种分形结构如图 8 所示。另外,经过氟硅烷处理的纳米 SiO₂ 本身也具有一定的疏水性。以上的综合特征,使涂层具有“类荷叶”效应,从而实现涂层防污的目的。

对低表面能纳米复合防污涂料进行测试,发现低表面能纳米复合防污涂料施工性能优秀,其涂料的施工性能和涂层性能如表 1 所示。由表 1 可见,涂层的水接触角高于 120°,表面能低于 15 mN/m。涂层的柔韧性为 1 mm,冲击强度 50 kg · cm,附着力为 1 级,铅笔硬度为 2H,且涂层具有较好的耐热性、耐水性、耐汽油性和耐酸碱性。从综合性能看,此涂料完全满足防污涂料使用的相关标准要求,且此涂料完全不含有毒物质,安全环保。

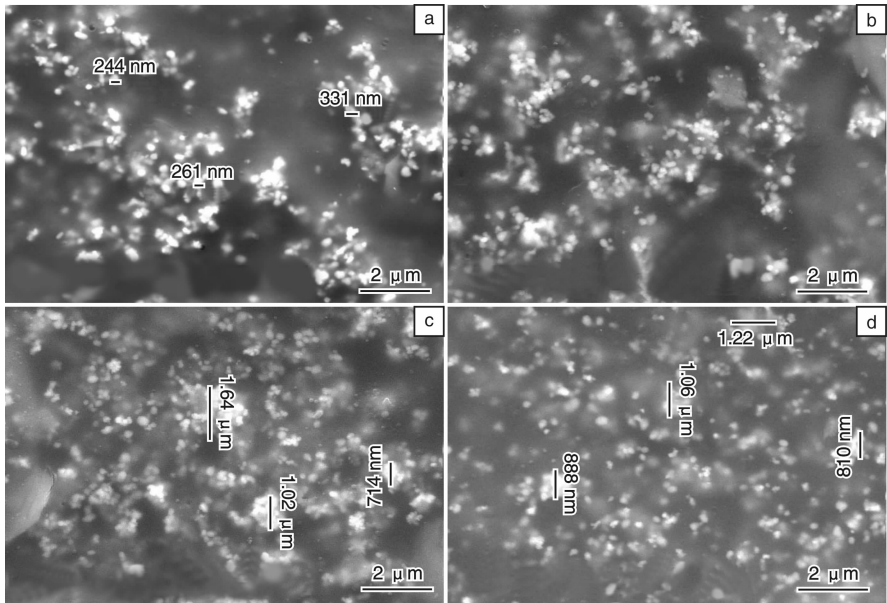


图 6 色漆涂层的 SEM 形貌: (a) 添加 1% 纳米 SiO₂, (b) 添加 3% 纳米 SiO₂, (c) 添加 5% 纳米 SiO₂, (d) 添加 10% 纳米 SiO₂

Fig. 6 SEM images of colored paint with addition of (a) 1% nano SiO₂, (b) 3% nano SiO₂, (c) 5% nano SiO₂, and (d) 10% nano SiO₂

表 1 有机硅丙烯酸聚氨酯防污漆综合性能

Table 1 The properties of silicone modified acrylic polyurethane antifouling coating

No.	Test Items		Technical Requirement	Test Results	Reference Standard
1	Condition in container	Component 1 Component 2	No crust. Sediment is allowed. Easy to stir up Transparent liquid	up to the standard	
2	Workability		Suitable to spraying or brushing		
3	Non-volatile content	Component 1 Component 2	60% ~ 65% 73% ~ 77%	60. 4 75	GB/T 1725 – 2007
4	Color and appearance of paint film		In accordance with standard. Smooth film with eligible color difference	Dark red , up to the standard	GB 1729 – 79
5	Fineness / μm (Component 1)		≤ 40	< 30	GB/T 6753. 1 – 2007
6	Flexibility /mm		≤ 2	1	GB/T 1731 – 93
7	Impact resistance/kg · cm		50	50	GB/T 1732 – 93
8	Adhesive force(Grid 1 mm)/Grade		≤ 1	1	GB 9286 – 88
9	Pencil hardness(Scratch)		$\geq \text{H}$	2H	GB/T 6739 – 1996
10	Gloss(60°)/Unit value		≤ 45	36. 9	GB 1743 – 79
11	Drying time	Surface drying/h Hard drying/h	≤ 1 ≤ 24	Pass	GB/T 1728 – 1989
12	Pot life/h		≥ 3	3	
13	Heat resistance(150 \pm 2 $^{\circ}\text{C}$, ≥ 1 h)		No disbanding, wrinkling, blistering or cracking	No change	GB 1735 – 1979
14	Water resistance(23 \pm 2 $^{\circ}\text{C}$, ≥ 24 h) appearance		No blistering, wrinkling or disbanding. Slight loss of gloss or color is allowed	No change	GB/T 1733 – 1993
15	NY – 120 gasoline(23 \pm 2 $^{\circ}\text{C}$, ≥ 24 h) resistance appearance		No blistering or wrinkling. Slight loss of gloss or color is allowed	No change	GB/T 1734 – 1993
16	Acid and alkaline resistance(23 \pm 2 $^{\circ}\text{C}$, ≥ 30 min) appearance	H ₂ SO ₄ 3% NaOH 2% HAC 5%	No change in appearance and color of paint film. Slight loss of color is allowed	No change No change No change	
17	Water contact angle/($^{\circ}$)		≥ 98	123	
18	Surface energy/mN · m ⁻¹		≤ 25	15	

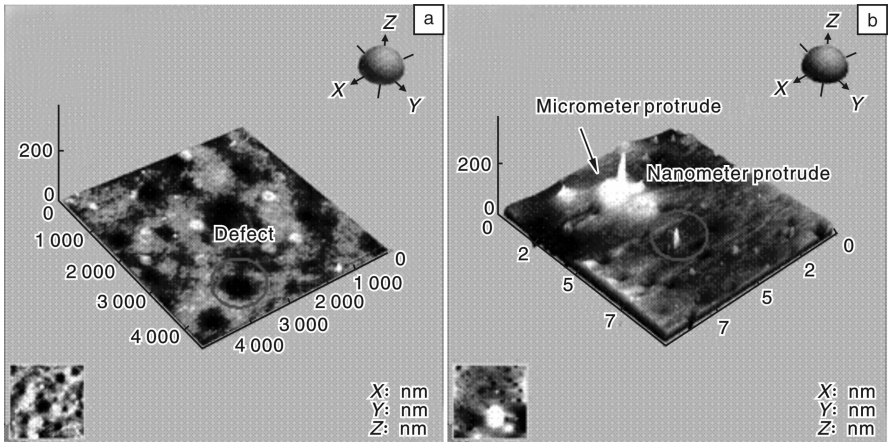


图 7 清漆(a)和添加 3% 纳米 SiO₂ 浆的清漆(b)的 AFM 形貌

Fig. 7 AFM images of vanish (a) and vanish doped with 3% nano SiO₂ paste (b)

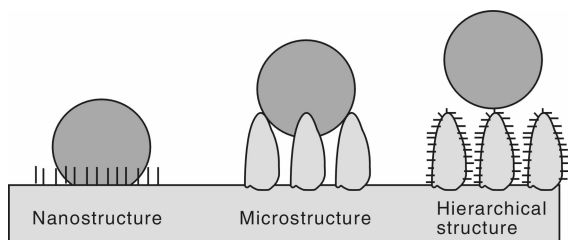


图 8 表面结构 - 疏水性关系图(3 种不同形貌的润湿情况)

Fig. 8 Schematic of relationship between structure of surface and hydrophobicity (three different wetting conditions)

4 结 论

(1) 合成了有机硅改性丙烯酸防污树脂, 发现合成后的树脂粘度随硅单体含量的增加而下降, 丙烯酸聚氨酯涂层的水接触角随硅单体含量的增加而增加。

(2) 采用二步法制备低表面能纳米复合防污涂料, 即首先用氟硅烷改性纳米 SiO_2 , 再制备纳米 SiO_2 浓缩浆。添加纳米 SiO_2 浓缩浆到涂料中, 使涂层具有微米 - 纳米的表面结构, 从而实现防污的目的。

(3) 低表面能纳米复合防污涂料具有优异的综合性能, 满足防污涂料相关标准的需要。

参考文献 References

- [1] Diego Meseguer Yebra, S Ren Kiil, Kim Dam-Johansen. Anti-fouling Technology-Past, Present and Future Steps towards Efficient and Environmentally Friendly Antifouling Coatings [J]. *Progress in Organic Coatings*, 2004(50): 75 - 104.
- [2] Zhao Jinbang (赵金榜). 海洋防污剂 - 从有机锡到无毒高聚物[J]. *Shanghai Coatings* (上海涂料), 2007(46): 40 - 42.
- [3] Gui Taijiang (桂泰江), Wang Ke (王 科). 低表面能海洋防污涂料的现状和发展趋势[J]. *Modern Paint & Finishing* (现代涂料与涂装), 2010(13): 32 - 35.
- [4] Zhao Q, Liu Y, Wang C, *et al.* Effect of Surface Free Energy on the Adhesion of Biofouling and Crystalline Fouling [J]. *Chemical Engineering Science*, 2005(60): 4 858 - 4 865.
- [5] Gerbig Y B, Phani A R, Haefke H. Influence of Nanoscale Topography on the Hydrophobicity of Fluoro-Based Polymer Thin Films [J]. *Applied Surface Science*, 2005(242): 251 - 255.
- [6] Liu Fuchun(刘福春), Han Enhou(韩恩厚), Ke Wei(柯伟). *A Nano TiO_2 Paste and Its Preparation Method*(一种纳米二氧化钛浆料组合物及其制备方法): China, ZL01 1 28206. 1[P].
- [7] Liu Fuchun(刘福春), Han Enhou(韩恩厚), Ke Wei(柯伟). *A Nano ZnO Paste and Its Preparation Method*(一种纳米氧化锌浆料组合物及其制备方法): China, ZL01 1 28271. 1[P].
- [8] Liu Fuchun(刘福春), Han Enhou(韩恩厚), Ke Wei(柯伟). *A Nano ZrO_2 Paste and Its Preparation Method*(一种纳米二氧化锆浆料组合物及其制备方法): China, ZL02 1 09457. 8[P].
- [9] Liu Fuchun(刘福春), Han Enhou(韩恩厚), Ke Wei(柯伟). 抗紫外纳米 TiO_2/ZnO 复合丙烯酸酯涂料[J]. *Chinese Journal of Materials Research* (材料研究学报), 2003(17): 138 - 144.
- [10] Liu Fuchun(刘福春), Yang Lihong(杨立红), Chen Qunzhi(陈群志), *et al.* 纳米复合氟碳涂料的性能研究[J]. *Corrosion Science and Protection Technology* (腐蚀科学与防护技术), 2004(16): 343 - 346.
- [11] Yang L H, Liu F C, Han E H. Effects of P/B on the Properties of Anticorrosive Coatings with Different Particle Size [J]. *Progress in Organic Coatings*, 2005(53): 91 - 98.
- [12] Shi Hongwei, Liu Fuchun, Yang Lihong, *et al.* Characterization of Protective Performance of Epoxy Reinforced with Nanometer-Sized TiO_2 and SiO_2 [J]. *Progress in Organic Coatings*, 2008(62): 359 - 368.
- [13] Shi Hongwei(史洪微), Liu Fuchun(刘福春), Han Enhou(韩恩厚), *et al.* *A Solvent Type Nano SiO_2 Paste and Its Preparation Method*(一种溶剂型纳米二氧化硅浓缩浆及其制备方法): China, 201110272982. 6[P].
- [14] Shi Hongwei(史洪微), Liu Fuchun(刘福春), Han Enhou(韩恩厚), *et al.* *A Nanocomposite Polyurethane Antifouling Coating with Low Surface Energy and Its Preparation Method*(一种低表面能纳米聚氨酯防污涂料及其制备方法): China, 201110272348. 2[P].
- [15] Cui Xiaosong(崔晓松), Yao Xi(姚 希), Liu Haihua(刘海华), *et al.* 超疏水表面微纳结构设计及制备及润湿行为调控(I)[J]. *Materials China* (中国材料进展), 2009, 28(12): 41 - 52.