

低表面能有机硅及其改性防污涂料的研究进展

于世长^{1,2} (1. 青岛科技大学, 山东青岛 266042; 2. 海洋化工研究院有限公司, 海洋涂料国家重点实验室, 山东青岛 266071)

摘要:概述了低表面能防污涂料的发展现状,有机硅低表面能防污涂料的影响因素及其防污机理、低表面能防污涂料的分类、有机硅改性低表面能防污涂料的研究状况。重点介绍了有机硅低表面能微结构构筑技术,提出了表面微结构构筑正在成为未来防污领域发展的重点,总结了低表面能防污涂料的不足,并展望了其发展趋势。

关键词:低表面能; 有机硅; 防污涂料; 微结构

中图分类号:TQ 630.4 文献标识码:A 文章编号:0253-4312(2014)04-0074-05

Progress in Silicone Modified Antifouling Coatings with Low Surface Energy

Yu Shichang^{1,2}

(1. Qingdao University of Science & Technology, Qingdao, Shandong 266042, China; 2. Marine Chemical Research Institute Co., Ltd., State Key Laboratory of Marine Coatings, Qingdao, Shandong 266071, China)

Abstract: This article summarizes the development status of antifouling coatings with low surface energy. The influencing factors, antifouling mechanism and classification of the said antifouling coatings are introduced. The surface microstructure of antifouling coatings is described particularly, which is regarded as a trend to develop antifouling technology via design of surface microstructure. The current shortcoming and future development of the said antifouling coatings are also described.

Key Words: low surface energy; silicone; antifouling coatings; microstructure

海洋生物污损主要来自藤壶、水螅、贻贝、海鞘、石灰虫等海洋生物的附着生长^[1],这些生物常依附于船体或水下设施上,如:石油钻井平台、跨海大桥、海底输油管道等,对舰船来说附着污损不仅造成船舶的航速下降、能耗增加,且附着生长的海生物对船体会造成一定程度的侵蚀,甚至使其不能正常航海作业,因此海洋污损附着生长造成的经济损失不容忽视。为了消除或降低污损生物附着生长,采用防污涂料是既高效又便捷的方法。防污涂料大致经历了由二战后的 Hg、As 类剧毒类毒料,到 20 世纪 70 年代初的三丁基锡(TBT)类与 Cu₂O 的复配防污涂料体系,

这些防污涂料在很大程度上对生物附着生长起到抑制作用,但随着使用量的增加也导致海洋环境污染日益加剧。法国科学家的研究发现,TBT 会干扰牡蛎、螺类等的机体正常代谢活动,使贝壳畸形变厚、含肉下降;会导致雌性螺类产生性畸变,从而影响其种群发展;其他海洋生物也会受到 TBT 的不良影响^[2]。目前 TBT 类防污涂料已禁用,其他有毒性的防污涂料也将逐步被淘汰。基于环境保护的理念开发无毒或低毒的防污涂料成为发展的趋势,低表面能有机硅及其改性树脂涂料是不可或缺的一类。

1 低表面能防污涂料的发展现状

防污涂料技术主要源自欧美和日本,已商业化的防污涂料主要分为两大类:一是含杀虫剂的防污涂料;二是不含杀虫剂的防污涂料(或称低表面能防污涂料、污损释放型防污涂料)^[3],其中后者更符合当今的环保理念,因此也更值得进行深入研究。目前,低表面能防污涂料已从单一低表面能材料(如:有机硅树脂、硅油、氟碳树脂等)发展到低表面能树脂的改性复合材料(如:有机硅-聚氨酯类、有机硅-环氧树脂类、有机硅-丙烯酸类、有机硅聚醚类、有机硅-聚酰胺类等),低表面能复合材料的开发,拓展了有机硅材料的适用范围,对低表面能防污材料表面微结构构筑成为近年研究的新方向。

按涂料基体树脂分类,可将低表面能海洋防污涂料分为有机硅系列、有机氟系列、氟硅系列以及不含氟硅元素系列。本研究主要介绍有机硅、有机硅改性低表面能防污树脂及表面微结构构筑防污技术。

2 低表面能有机硅防污涂料影响因素及其防污机理

低表面能防污涂料的防污机理是通过具有特殊表面性质的涂膜使海洋生物难以附着生长,即使附着在涂膜表面,也会由于生物与涂膜之间的粘结作用很弱,在海水流动情况下很容易使其脱落。影响低表面能防污涂料的主要因素有涂膜的表面能、弹性模量、涂膜厚度、极性、表面光滑性等,低表面能涂料应具备以下特点^[4]:①有足够的表面活性基团,且能够自由移动到表面;②涂层表面达到分子水平光滑,阻止粘附的水生物渗透到涂层内部;③主链和表面活性链段分子迁移率高;④涂层厚度适当,可使界面的断裂机制发生改变;⑤在长期海水环境下分子的物理和化学性能稳定。

根据 Dupre 推导公式可知,固体表面的自由能越低,附着力就越小,从而使得固体与液体接触角越大,研究表明当涂料的表面能低于 25 mJ/m^2 时能有效防止海洋生物附着^[5]。有机硅类化合物中含有憎水基团,能使其表面能降低,有很好的化学稳定性,即使在水中长期使用其结构也不发生大的变化,且有机硅类涂料不存在毒物的释放损耗问题,因此可起到长效防污作用。

研究表明有机硅类防污涂料的防污效果与表面能、弹性模量和涂层的厚度有关,Brady 等研究发现,污损生物剥离所需的功与表面张力(γ)和弹性模量(E)乘积的 $1/2$ 次方成正比^[6],即当表面张力一定时,弹性模量越低,污损物的粘附力越小,因此,通过控制有机硅涂层的表面张力及弹性模量可实现有效防污。

3 有机硅及其改性树脂防污涂料

3.1 有机硅低表面能防污涂料

有机硅高聚物主要有硅树脂、硅橡胶、硅油 3 种类型,用于涂料的有机硅高聚物主要是有机硅树脂及改性的有机硅树脂,其中有机硅树脂是具有高度支链型结构的聚甲基硅氧烷(PDMS),改性有机硅树脂包括醇酸树脂、环氧树脂、丙烯酸树脂、聚氨酯树脂、氟碳树脂等。Davies 等^[7]用含氨基和甲氧基的 PDMS 与含羟基封端的 PDMS 在催化剂(二月桂酸二丁基锡)作用下反应,制得具有低表面能、适宜弹性并能降低附着生物粘附强度的防污涂料。王科等^[8]在制备低表面能有机硅防污涂料时加入聚二甲甲基硅氧烷硅油,对涂膜的各项测试表明,适量硅油的加入可使涂层表面能进一步降低、疏水性增大,可显著提高涂膜的防污效果。

3.2 有机硅改性丙烯酸树脂

有机硅树脂对底材的附着性较差,作为防污材料单独使用效果较差,而丙烯酸粘结性和成膜性佳,且价格适宜,将丙烯酸树脂与有机硅树脂复合使用可显著改善涂膜的耐热性、耐寒性、耐溶剂性和耐污性。郭虹等^[9]用化学接枝共聚法制备了有机硅改性的聚丙烯酸树脂,通过调整有机硅树脂的含量得到丙烯酸单体最佳转化率为 25%,以所得改性树脂制备防污涂料并进行实海性能测试,结果表明有机硅与丙烯酸树脂的接枝共聚物有良好的防污效果。Kawakami 等^[10]以有机硅/甲基丙烯酸甲酯为原料制备有机硅的共聚物,并且研究了共聚物的表面性能,结果表明以有机硅/丙烯酸酯制备的涂料兼具二者优点,具有优异的耐水、耐沾污等特性。杨莉等^[11]用羟基丙烯酸树脂与聚甲基硅氧烷进行接枝制得有机硅改性丙烯酸树脂,再以其制备出具有低表面能的自抛光复合型防污涂料,涂膜表面能为 23.63 mJ/m^2 ,具有优异的防污效果。曲园园等^[12]用有机硅树脂改性丙烯

酸树脂,再将纳米 SiO₂ 等颜填料分散于改性后的树脂中,制成具有低表面能的防污涂料,当纳米 SiO₂ 添加量在 5.5%~8%时,涂层的表面与液体接触角>98°,防污效果优异。

3.3 有机硅改性氟碳树脂

有机硅是弹性体,容易发生形变,因此,涂层表面污物的脱落主要是由于物理作用而发生剥离。而氟碳树脂是刚性的聚合物,涂料用的氟碳树脂表面能极低,摩擦系数很小,涂层表面的污损物的脱落是通过界面之间的剪切来实现的,需要较高的能量^[13]。虽然氟碳树脂具有低表面能及优异的耐候性、耐污性,但耐冲击性较差,涂层受外力刮擦时容易开裂而脱落,失去防污作用,此外较高的价格也使低表面能氟碳防污涂料的发展受到限制^[14-15]。

根据分子结构的“相似相溶”原则,采用物理共混法冷拼将氟树脂与可常温固化的有机硅树脂直接按一定比例混合,可制得低表面能的氟硅树脂共混物。张祖文等^[16]制备了有机硅改性的氟碳低表面能防污涂料并对其进行了实海防污性能测试和接触角测定,所得涂层的初始接触角较大、表面能较低,可有效阻止海洋生物最初的附着,与单纯的有机硅树脂防污涂层相比,有机硅改性氟碳树脂涂层的防污效果更好。Robert 等^[17]的研究表明,通过调整改性树脂中氟、硅树脂的配比及两元素在涂层表面的分布和原子排列,可以制成力学性能好、防污效果佳的防污涂料。HARRIS 等^[18]用化学合成的方法,制备出结构单元中含有对称苯环的氟硅低表面能共聚物,其涂膜耐水、耐污性能优异。周晓东等^[19]以 AIBN 为引发剂,将氟碳单体与甲基丙烯酸甲酯等几种丙烯酸单体进行溶液聚合得到氟碳树脂共聚物,再用有机硅烷对其进行改性,制得具有低表面能的有机硅改性氟碳树脂,其涂膜的自清洁性和耐污性能优异。孙小英等^[20]以甲基丙烯酸十二氟庚酯(FMA)、甲基丙烯酸聚二甲基硅氧烷基酯(SMA)及几种丙烯酸单体,通过溶液聚合反应合成出侧链含有有机氟和有机硅的丙烯酸树脂,探讨了 FMA、SMA 含量对树脂涂膜性能的影响,研究表明氟硅改性的丙烯酸树脂比单独的含氟或含硅改性丙烯酸树脂具有更低的表面能,涂膜的防污性能更好。

综合来看,以氟硅树脂为基料的防污涂料比普通的防污涂料具有更好的疏水性和耐污性,因此,此类

聚合改性防污涂料是未来发展的一个重要方向。

4 有机硅表面微结构构筑防污技术

表面改性是近年来兴起的一门新技术,主要是通过物理或化学方法,将物质表层的存在状态加以调整,使其具有某种特定的物理和化学作用,有机硅类低表面能防污涂料的涂层表面微观处理就是基于上述原理。目前,具有微观粗糙表面微结构的仿生材料已在海洋防污领域得到应用。

以往的防污涂料研究中,重点是依靠杀生技术、低模量或低表面能的污损释放性材料来达到防污效果,目前新的表面集群化微结构防污正在成为研究的焦点^[21]。Carman 等^[22]研究了不同微观凸起结构对海洋抑制作用,得出有效防污涂层表面微观结构尺寸应小附着生物的尺寸。Petronis 等^[23]设计了表面具有微观结构和规整性的硅树脂,其表面锥状微观起伏的高度在 23~69 μm,间距在 33~97 μm,并实验验证了这种硅树脂的表面类似于鲨鱼表皮的微观状态,对海生物附着有抑制作用,因此有良好的防污效果。Efimenko 等^[24]的研究表明涂层表面的微观结构只对具有一定长度或一定尺寸的海生物有抑制作用;许季海等^[25]通过研究有机硅改性丙烯酸树脂涂层的纳米柱状凸起结构对丝藻和舟形藻的抑制作用发现,当微/纳米凸柱状结构的覆盖率为 21%时,与常规涂层相比,丝藻的附着降低 82%,舟形藻附着降低 73%。

Krishnan 等^[26]对 PDMS 和氟碳树脂的低表面能防污涂料进行了表面微结构处理,在树脂表面构筑了双亲性聚乙二醇(PEG)微层,试验表明这种超亲水的 PEG 微观结构对蛋白质、细菌和海洋生物的附着具有抑制作用,即使有附着生物也很容易从疏水表面脱落。Sundarama 等^[27]利用化学方法将带有短侧链的 PDMS 和 PEG 制成嵌段共聚物,并对其表面性能和海洋生物附着性进行测试,与传统的防污剂释放型涂料相比,随着 PEG 的含量增加,该嵌段聚合物的生物附着率降低,且对硅藻的附着有较好的抑制效果。Lin 等^[28]用化学方法在四乙氧基硅烷和甲硅烷基封端的聚醚中,将线型的 PEG 嫁接到 PDMS 上,制备了双亲性共网络结构的聚合物,测试显示双亲聚合物具有良好的机械性能和较高的亲水性,这种性能为污损释放型涂层的研究提供了参考。

Tobias 等^[29]利用甲基丙烯酸-2-羟基乙酯、

PEG₁₀MA(带有10个PEG单元长度的接枝丙烯酸)在3-甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷存在下反应生成初级产物,再与PDMS反应后得到新型双亲性水凝胶材料,通过对其涂膜在人造海水和淡水中的防污性能测试表明,这种水凝胶结构的双亲性聚合物对藤壶和石莼的附着具有抑制作用。Murthy等^[30]用聚氧化乙烯与羟基封端的硅氧烷反应制备了一种新型两亲性聚合物,并以其制备防污涂料,偏光测试证实涂膜表面微结构发生了变化,X光电子能谱仪分析得出接枝结构的存在,亲水性测试表明涂膜表面的亲水性随硅烷链含量的增加而增强,而蛋白质吸附则随之下落。目前,美国和德国一些研究机构和大学正在开展微结构防污的研究,对表面微结构形貌对污损抑制作用进行了一系列的探索性研究,取得了一定的成果^[31],而国内在这方面的研究尚处于起步阶段。

5 展望

随着海洋污染问题的日益严峻和环保力度的不断加大,寻求无毒高效或低毒的海洋防污涂料成为研究和探索的目标,低表面能有机硅防污树脂、有机硅改性丙烯酸树脂和有机硅/氟碳复合树脂成为争相研究的热点。目前,有机硅类防污涂料构筑表面微结构成也为防污涂料行业研究的重点,通过涂层的表面微结构构筑亦可达到长效的防污效果,但海洋污损生物种类繁多,因此研究表面微结构对污损的抑制机理以从容应对不同种类海洋污损物尤为重要。

近年来,我国在以低表面能树脂为基料的海洋防污涂料研究中虽然取得了一些成绩,但仍存在许多问题,如此类防污涂料主要应用于中高航速的舰船上,而在静态时防污效果不是很理想,此外低表面能防污涂料与基材的黏结牢固程度较低、强度较差也制约着其发展,且我国的防污涂料与国外相比依然存在着一定的差距,因此,开发长效无毒的防污涂料将成为我国海洋防污技术发展的重要方向。

参考文献

- [1] CALLOW J A, CALLOW M E, CHARE J A. Some flew insights into marine biofouling[J]. World Supper Yacht, 2003(1):33-39.
- [2] EVANS S M, LKESONO T, MCKINNELL P D. Tributyltin pollution a dimishing problem following legislation limiting the use of TBT-based antifouling paints[J]. Marine Pollution Bulletin, 1995, 30(1):14-21.
- [3] IEGOM Y, SQREN K, KIM D J. Antifouling technology—past present and future step s towards efficient and environmentally friendly antifouling coatings[J]. Progress in Organic Coatings, 2004 (50):75-104.
- [4] 王健. 船舶防污涂料的现状和发展[J]. 中国涂料, 2012,27(5):6-10.
WANG J. Present situation and development trend of marine antifouling coatings[J]. China Coatings, 2012, 27 (5):6-10.
- [5] 桂泰江,王科,于雪艳,等.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.
GUI T J, WNG K, YU X Y, et al. The present situation and development trend of low surface marine antifouling coatings[J]. Modern Paint & Finishing, 2010, 13(11):32-35.
- [6] BRADY R F, SINGER I L. Mechanical factors favouring release from fouling release coatings[J]. Biofouling, 2000, 15 (1-3):73-81.
- [7] DAVIES C M, WILLETT K J, WILLIAMS D N. Anti-fouling coating compositions containing a carboxyl-functional organosilicone;US,8574719[P]. 2013-11-05.
- [8] 王科,于雪艳,陈绍平,等.硅油对低表面能有机硅防污涂料性能的影响[J].涂料工业,2009,39(5):39-42.
WANG K, YU X Y, CHEN S P, et al. Effect of silicone oil on low surface energy properties of silicone antifouling coatings[J]. Paint & Coatings Indusy, 2009, 39(5):39-42.
- [9] 郭虹,于志洋.有机硅改性丙烯酸树脂低表面能防污涂料[J].沈阳化工大学学报,2011,25(2):97-100.
GUO H, YU Z Y. Silicone modified acrylic resin of low surface energy antifouling coatings[J]. Journal of Shen yang University of Chemiacl Technology, 2011, 25(2):97-100.
- [10] KAWAKAMI Y. Synthesis of silicone graft polymers and a study of their surface active properties [J]. Makromol Chem,1984,185(1):9-18.
- [11] 杨莉,陈美玲,高宏,等.硅氧烷接枝改性丙烯酸树脂的合成及应用[J].化工新材料,2006(12):71-73.
YANG L, CHEN M L, GAO H, et al. Synthesis and application of polysiloxane modified acrylic resin [J]. New Chemical Materials, 2006(12):71-73.
- [12] 曲园园,陈美玲,高宏,等.有机硅改性丙烯酸树脂/纳米SiO₂复合低表面能防污涂料[J].化工新材料,2006,(8):41-45.
QU Y Y, CHEN M L, GAO H, et al. Low surface energy

- antifouling coating of organosilicon modified acrylate/nano-SiO₂[J]. *New Chemical Materials*, 2006(8):41-45.
- [13] 杨玉臻,于良民,李霞,等. 基于低表面能树脂的海洋防污涂料的研究进展[J]. *材料导论*,2012,26(6):96-100.
YANG Y Z, YU L M, LI X, et al. Research progress on the low surface energy for marine antifouling coatings[J]. *Introduction Materials*, 2012,26(6):96-100.
- [14] 袁绍辍,于洪河. 浅析氟树脂及其涂料的发展[J]. *涂料工业*,2001,31(12):24-27.
YUAN S G, YU H H. Preliminary discussion on the development of fluoro resins and coatings[J]. *Paint & Coatings Industry*,2001,31(12):24-27.
- [15] 刘秀生,刘兰轩,高万振. 氟树脂涂料的研究与应用[J]. *电镀与涂饰*,2005,4(6):35-40.
LIU X S, LIU L X, GAO W Z. Fluorine resin coating research and application[J]. *Plating and Finishing*, 2005,4(6):35-40.
- [16] 张祖文,徐德增,由继业. 有机硅改性氟碳树脂防污涂料表面接触角和防污效果的研究[J]. *中国涂料*,2010,25(8):21-23.
ZHANG Z W, XU D Z, YOU J Y. Study on the surface contact angle and antifouling effect of organo-silicone modifying fluorocarbon antifouling coatings [J]. *China Coatings*, 2010,25(8):21-23.
- [17] ROBER F, BRADY J. A fracture mechanical analysis of fouling release nontoxic antifouling coatings[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2001, 43:186-192.
- [18] HARRIS F W, RIZZO J. Synthesis and thermal properties of fluorosilicones containing perfluorocyclobutane rings [J]. *Polymer*, 2000, 41(13):5125-5136.
- [19] 周晓东,孙道兴. 氟碳树脂的合成及有机硅改性[J]. *合成树脂及塑料*,2004,21(3):69-72.
ZHOU X D, SUN D X. Fluorocarbon resin and silicone-modified[J]. *Synthetic resin and plastics*, 2004, 21(3):69-72.
- [20] 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的研究[J]. *高分子学报*,2013(1):134-140.
SUN X Y, SU Y Q, JIN L J, et al. Synthesis and anti-biofouling properties of fluorine/silicone synergistically modified acrylic resins[J]. *Journal of Polymer Science*, 2013(1):134-140.
- [21] ALDRED N, CANTHONY S. The adhesive strategies of cyprids and development of barnacle-resistant marine coatings[J]. *Biofouling*, 2008, 24(5):351-363.
- [22] CARMAN M L, ESTES T G, FEINBERG A W, et al. Engineered antifouling microropographies - correlating wettability with cell attachment [J]. *Biofouling*, 2006, 22(1-2):11-21.
- [23] PETRONIS S, BERNTSSON K, GOLD J, et al. Design and microstructuring of PDMS surfaces for improved marine biofouling esistance [J]. *Journal of Biomaterials Science Polymer*,2000,11(10):1051-1072.
- [24] EFIMENKO K, FINLAY J, CALL M, et al. Development and testing of hierarchically wrinkled loating for marine antifouling[J]. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 2009, 1(5):1031-1040.
- [25] 许季海,赵文杰,周成旭,等.有机硅改性丙烯酸树脂涂层的微/纳凸柱状织结构及其防污性能[J]. *科学通报*,2013,58(10):946-953.
XU J H, ZHAO W J, ZHOU C X, et al. Fabrication and antifouling property of acrylic ester modified by siloxane coatings with regular micro/nano-pillar textures [J]. *Chin Sci Bull (Chin Ver)*, 2013, 58: 946-953.
- [26] KRISHNAN S, WEINMAN C J, OBER C K. Advances in polymers for anti-fouling surfaces [J] *J Mater Chem*, 2008(18):3405-3413.
- [27] SUNDARAM H S, CHO Y, DIMITRIOU M D, et al. Fluorine-free mixed amphiphilic polymers based on PDMS and PEG side chains for fouling release applications [J]. *Biofouling*, 2011,27(6):589-601.
- [28] LIN G, ZHANG X J, KUMAR S R, et al. Improved hydrophilicity from poly(ethylene glycol) in amphiphilic conetworks with poly(dimethylsiloxane) [J]. *Silicon* 2012, 1(3):173-181.
- [29] TOBIAS ELBLAD, GUNNER BERGSTYO, THOMAS EDERTH, et al. Poly(ethylene glycol)-containing hydrogel surfaces for antifouling applications in marine and freshwater environments [J]. *Biomacromolecules*, 2008, 9(10):2775-2783.
- [30] MURTHY R, SHELL C E, GRUNLAN M A. The influence of poly(ethylene oxide) grafting via siloxane tethers on protein adsorption [J]. *Biomaterials*, 2009(30):2433-2439.
- [31] 高海平,蔺存国,张桂玲,等.表面微结构防污研究[J]. *涂料工业*,2010,40(1):75-79.
GAO H P, LIN C G, ZHANG G L, et al. Study on antifouling properties of surface micropographies [J]. *Paint & Coatings Industry*,2010,40(1):75-79.

收稿日期 2014-01-16(修改稿)