

# 丙烯酸锌复合防污涂料的制备与防污性能评价

Preparation and Performance Evaluation of Zinc Acrylate  
Compound Antifouling Paint

陈美玲, 庄立, 高宏  
(大连交通大学 材料科学与工程学院, 辽宁 大连 116028)

CHEN Mei ling, ZHUANG Li, GAO Hong  
( College of Material Science and Engineering,

Dalian Jiaotong University, Dalian 116028, Liaoning, China)

摘要: 研制了一种以丙烯酸锌树脂为基料、以氧化亚铜和三种不同的有机物为防污助剂的船舶防污涂料, 检测了在不同有机防污助剂体系中铜离子的渗出率, 并对防污涂料进行了实海测试。

关键词: 丙烯酸锌树脂; 防污助剂; 防污涂料

中图分类号: T Q63 文献标识码: A 文章编号: 1001-4381(2008)06-0053-04

**Abstract:** A new antifouling paint based on zinc acrylate resin and other assistant antifouling agent has been studied. The copper-releasing rate of paint has been checked and the antifouling performance has been investigated in the sea of Dalian Xinghai Bay.

**Key words:** zinc acrylate resin; antifouling additive; antifouling paint

由于有机锡防污涂料具有高效、广谱的防污性能, 自从诞生以来一直占据着防污涂料市场。然而, 由于有机锡的毒性大, 不易降解, 影响海洋生物的生长、繁殖, 造成海洋生物的遗传变异, 严重破坏海洋生态平衡, 国际海事组织已经发布禁令, 于 2008 年 1 月 1 日全面禁止有机锡防污涂料的使用, 因此开发无锡防污涂料迫在眉睫。

本工作以自制丙烯酸锌树脂为涂料成膜物, 添加有机防污助剂 A、B、C, 配合氧化亚铜防污剂<sup>[1]</sup>, 制备无锡自抛光防污涂料。通过检测不同防污剂配比的防污涂料中铜离子渗出率的变化和实海测试, 探讨不同防污助剂对防污涂料防污性能的影响。

## 1 实验方法

### 1.1 丙烯酸锌自抛光防污涂料的制备

将定量丙烯酸锌树脂(自制)、颜料、混合溶剂、滑石粉、不同配比的防污剂, 放入 SDF400 分散砂磨机中, 加入适量涂料助剂和膨润土, 以 2000r/min 的转速研磨 2h, 得到三个系列不同复合防污剂配比的丙烯酸锌无锡自抛光防污涂料。不同复合防污剂的配比见表 1(氧化亚铜与防污助剂总量占涂料配方质量分数为 20%)。

表 1 复合防污剂配比		
Table 1 Directions of compound antifouling agent		
Sample	Cuprous oxide: antifouling additive(mass)	Type of antifouling additive
0	20: 0	-
1	10: 10	Antifouling additives A
2	6. 7: 13. 3	Antifouling additives A
3	10: 10	Antifouling additives B
4	6. 7: 13. 3	Antifouling additives B
5	10: 10	Antifouling additives C
6	6. 7: 13. 3	Antifouling additives C

### 1.2 防污性能测试

#### 1.2.1 铜离子渗出率检测

参考 GB6824—86《船底防污漆铜离子渗出率测定法》, 以 10d 为一测试周期, 检测不同防污涂料中的铜离子渗出率。

#### 1.2.2 实海测试

参考 GB5370—85《防污漆样板浅海浸泡试验方法》, 将防污涂料试样涂刷在已经处理好的测试样板上, 浸入大连星海湾海域水下 0.5~1m, 以 15d 为一测试周期, 观察涂料样板表面海生物生长状况, 检测试样的实海防污性能。

## 2 结果与讨论

### 2.1 铜离子渗出率检测结果

图 1 为加入单一氧化亚铜及不同复合防污助剂的防污涂料中铜离子的渗出率。由图可知, 所有试样的铜离子渗出率曲线均随时间的延长呈现下降趋势, 初期铜离子的渗出率较大, 而未加防污助剂的试样 0 的初期铜离子渗出率更大, 远远超过其他 6 个试样。随着浸泡时间的增长, 铜离子渗出率下降趋势平缓, 20d 后, 铜离子的渗出率基本保持稳定, 并在铜离子防污的最小渗出率  $10\mu\text{g}/\text{cm}^2 \cdot \text{d}$  以上<sup>[2]</sup>。其中试样 1 和试样 5 的渗出率曲线比较理想, 铜离子的渗出率在初期、中期和后期下降缓慢, 表明在铜离子加入量相同的条件下, 防污涂料有更长的防污期效。

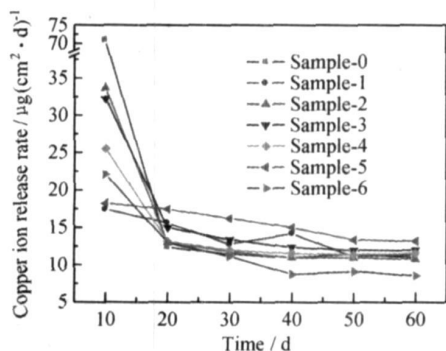


图 1 复合防污剂防污涂料铜离子渗出率曲线

Fig. 1 Copper ion release rate curves of compound antifouling paint

试样 1 和试样 2 是由氧化亚铜与防污剂 A 制成的防污涂料。试样 2 的铜离子渗出率初期高于试样 1, 主要原因是试样 2 中防污剂 A 的含量高于试样 1, 而防污剂 A 的颗粒较大而又疏松, 密度比氧化亚铜小, 湿膜在干燥过程中, 氧化亚铜会沉聚在漆膜底层, 防污剂 A 受到漆膜底层氧化亚铜产生的压力聚集在漆膜的上层<sup>[1]</sup>, 因此成膜后表面较粗糙, 水解表面积增大, 促使铜离子的初期渗出率比试样 1 大。

试样 3 和试样 4 是由氧化亚铜与防污剂 B 制成的防污涂料。由于防污剂 B 在海水中的降解半衰期为 8~9d<sup>[3]</sup>, 且防污剂 B 的降解产物为 *n* 氯-1, 3 苯二氰<sup>[4]</sup>, 继续水解, 产物为羧酸<sup>[5]</sup>, 丙烯酸锌为基料的防污涂料在水中的水解速率随着水中的 pH 值降低而减缓, 在一定温度下, 丙烯酸锌树脂颗粒水解速率只与水中的  $[\text{OH}^-]$  有关,  $v = K[\text{OH}^-]^{0.25}$  ( $K$  为常数)<sup>[6]</sup>。初期环境中的 pH 值最大, 防污剂降解速率较快, 漆膜水解速率也较快, 因此铜离子渗出率较大,

随浸泡时间的延长, 防污剂 B 降解的最终产物羧酸中和了部分  $[\text{OH}^-]$ , 环境(海水的 pH 值为 7.9~8.4)中的 pH 逐渐降低, 同时防污剂 B 的水解速率也随着漆膜周围海水中 pH 值的降低而减慢, 整个漆膜的水解速率也相应降低。由于试样 3 中防污剂氧化亚铜的含量高于试样 4, 因此该试样铜离子的渗出率比试样 4 大。

防污剂 C 是白色晶体, 结构较密实, 其降解产物为 3,4-二氯苯胺, 显碱性<sup>[7]</sup>, 继续降解产物也为羧酸<sup>[8]</sup>, 因此对铜离子的渗出率的影响与防污剂 B 类似, 即初期时, 由于试样 6 的防污剂 C 的含量大于试样 5, 防污剂 C 最终降解产物又为酸性, 加速了防污剂 C 的降解, 由于漆膜的水解, 促进了铜离子的渗出, 使试样 6 的初期铜离子渗出率大于试样 5, 又由于试样 6 中的氧化亚铜含量低于试样 5, 加之较高的初期渗出率, 致使中后期铜离子渗出率持续降低, 30d 后已经低于试样 0。

上述结果表明, 加入防污剂能够起到降低铜离子初期渗出率的作用, 在保证防污效果的基础上, 可以大大降低氧化亚铜的加入量。其中当防污剂 A 或 C 与氧化亚铜的质量比为 10:10 时, 降低铜离子的初期渗出率效果明显, 并且能够保持长久的有效渗出率。

### 2.2 实海测试结果

氧化亚铜对海洋软体动物和藻类均有很好的防污效果, 其防污机理是铜离子与生物体中主酶中的主要活性成分有很高的亲和性, 降低了主酶的生物活化作用, 使生物体的细胞蛋白质变成铜蛋白质沉淀物, 从而抑制了污损生物的生长。

图 2 为空白板、对照板的实海挂板试验结果。对照板中的试样采用的是 IP 的 Intersmooth, 从图中可以看出 30d 后, 空白板表面开始大规模生长污损生物, 45d 后, 已经全部覆盖空白板表面。对照板在整个试验过程中表现出良好的防污性能。

防污剂 A 具有广谱的防污性, 对海洋软体动物、藻类植物和微生物菌类的生长均具有抑制作用<sup>[9]</sup>, 尤其是对藻类及微生物有较强的毒杀作用, 其防污机理是在污损生物附着过程中, 破坏能够提供菌类和藻类附着的由多糖、蛋白质、蛋白质水解物所聚集的条件膜, 从而在根本上除去了生物附着的环境。经实海测试, 发现浸泡 60d 后, 试样 1 和试样 2 的样板表面没有明显生长海洋生物, 如图 3 所示。

防污剂 B 对海洋藻类、菌类的生长有抑制作用, 通过破坏细菌的新陈代谢, 使其失去生物活性, 此外对海洋中的腕足类动物合浮游甲壳动物如剑水蚤等有特殊毒杀作用<sup>[10]</sup>。由于防污剂 B 在海水的浸泡

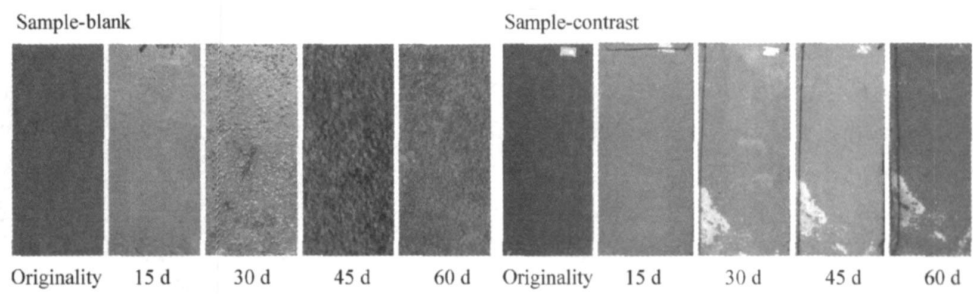


图 2 空白板、对照板的防污效果

Fig. 2 Antifouling performance of blank & contrast

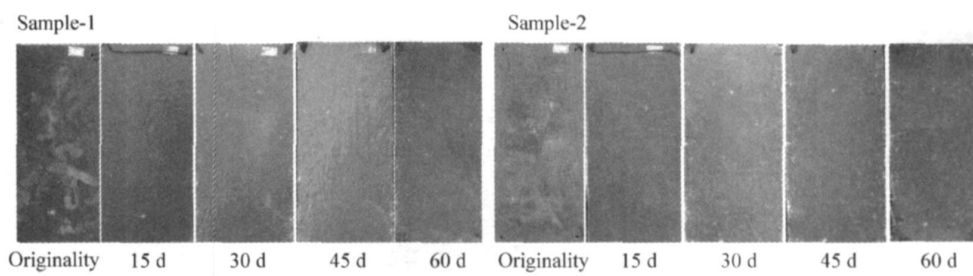


图 3 防污助剂 A 的防污效果

Fig. 3 Antifouling performance of antifouling additive A

过程中不断地降解,使漆膜的防污能力明显下降,45d后,浓度已达不到防污有效浓度,因此试样 3 和试样 4 均有少量的海洋污损动物附着,没有藻类和菌类。但

试样 4 中由于防污助剂 B 含量较试样 3 高,附着的腕足动物数量少于试样 3(如图 4 所示)。

防污助剂C是通过抑制藻类的光合作用中类囊

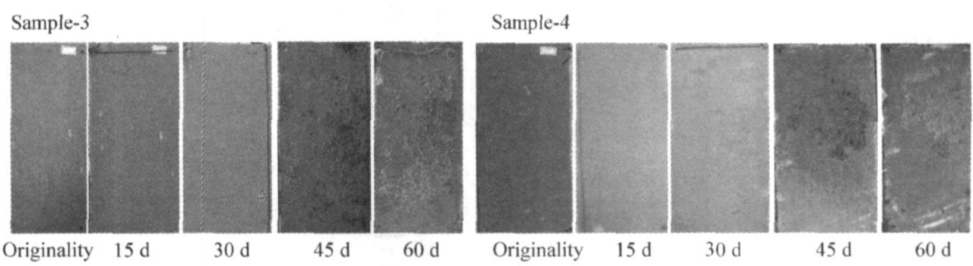


图 4 防污助剂 B 的防污效果

Fig. 4 Antifouling performance of antifouling additive B

体上电子的传递,从而使多管藻、石莼、水云等藻类停止生长,逐渐死亡<sup>[11]</sup>,其对海洋污损动物没有明显的毒杀作用。在海水浸泡测试初期,表面均没有明显的

污损藻类植物生长。45d 后,随着防污助剂 C 的降解,使得漆膜中的有效浓度降低,因此试样 5 与试样 6 均有少量污损生物附着,见图 5。

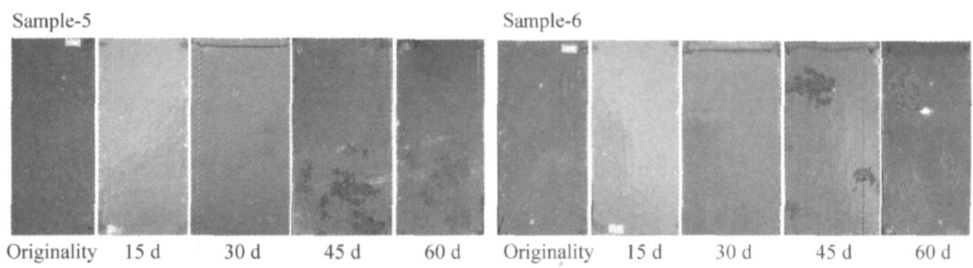


图 5 防污助剂 C 的防污效果

Fig. 5 Antifouling performance of antifouling additive C

### 3 结论

(1) 铜离子渗出率的测试结果表明, 本实验使用的 A、B、C 三种防污助剂均具有降低铜离子初期渗出率的作用, 制备的三个系列不同复合防污剂配比的防污涂料中的铜离子渗出率在 60d 内下降趋势缓慢, 并保持在稳定有效的渗出率范围。

(2) 实海测试结果表明, 由氧化亚铜和防污助剂 A 组成的复合防污剂制备的防污涂料的防污效果最佳, 实海浸泡 60d, 没有明显污损生物附着。

(3) 铜离子渗出率检测和实海测试的结果表明, 当防污涂料中氧化亚铜与防污助剂 A 的质量比为 10:10 时, 其铜离子的初期渗出率较小, 能够保持较长防污期效, 且实际防污效果最好。

#### 参考文献

- [1] 于良民. 环境友好型丙烯酸树脂的合成及其在海洋防污涂料中的应用[D]. 青岛: 青岛海洋大学, 2005.
- [2] 刘登良. 海洋涂料与涂装技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2002.
- [3] 李学德, 花日茂, 岳永德, 等. 百菌清(chlorothalonil)在水中的光化学降解[J]. 应用生态报, 2006, 17(6): 1091-1094.
- [4] 李瑛, 李学德, 花日茂, 等. 百菌清的生态环境效应及降解转化研

究进展[J]. 安徽农业科学, 2005, 33(4): 703-704.

- [5] 冒德寿, 林军, 徐蓉, 等. 多卤代 1,3-苯二腈的水解研究[J]. 云南大学学报, 2002, 24(1): 46-49.
- [6] 柯光明, 吴金慧, 郭洪猷. 聚丙烯酸铜树脂颗粒水解性能的研究[J]. 北京化工大学学报, 1999, 26(2): 77-79.
- [7] READMAN J W, HATTUM B VAN, BARCELO D. Assessment of Antifouling Agents in Coastal Environments[OL]. <http://www.pml.ac.uk/ace>.
- [8] 胡春, 刘星娟, 李爽. ZnO 催化剂对苯胺光降解的研究[J]. 环境科学学报, 1998, 18(1): 81-85.
- [9] 于春影, 李春超, 王超, 等. 马来酰亚胺类杀菌剂的制备与性能评价[J]. 工业水处理, 2004, 24(7): 36-38.
- [10] 严胜骄, 杨丽娟, 李俊峰, 等. 双苯甲酰基脲类化合物的合成及杀虫活性[J]. 应用化学, 2004, 21(12): 1320-1322.
- [11] 邱海源, 王宪. 苯胺对海洋藻类生长的影响研究[J]. 海洋环境科学, 2004, 23(3): 30-32.

基金项目: 辽宁省教育厅资助项目(202033219)

收稿日期: 2007-02-05; 修订日期: 2008-01-04

作者简介: 陈美玲(1960—), 女, 硕士, 教授, 现从事海洋防污涂料方面的研究, 联系地址: 大连交通大学材料学院(116028)。E-mail: chenml@djtu.edu.cn

(上接第 39 页)

力为  $2.891 \times 10^5 \text{ N}$ 。该型号固定式拖把的主管选用 20 号钢, 主管规格为  $\phi 127 \text{ mm} \times 5 \text{ mm}$ , 该管允许的最大拉力为  $7.84 \times 10^5 \text{ N}$ 。因此, 飞机拖车是能够施加  $2.891 \times 10^5 \text{ N}$  的拉力, 且在该拉力作用下拖把主管不会被拉断。

### 3 结论

(1) 飞机前起落架下阻力臂和拖把剪切销的断裂均是过载断裂。当拖把施加于飞机的拉力超过  $2.261 \times 10^5 \text{ N}$  时(这是理想状态下的理论计算值, 考虑到安全系数实际值可能比它低很多), 下阻力臂就会发生压失稳断裂, 从而飞机前起落架折叠, 飞机机头触地。

(2) 飞机由于受到一个过大的拉力作用, 下阻力臂被压失稳, 先向右弓出, 由于受到耳片的约束, 下阻力臂又向后弓出直至断裂。下阻力臂断裂后, 飞机前起落架折叠, 在起落架折叠过程中, 锁联杆向后挤压起落架轮舱的后腹板, 使得后腹板被撕裂。

(3) 针对本工作关于起落架意外收起事件的研究结果, 该型飞机制造商已发布服务通告, 提示拖把可能施加过大的载荷到飞机前起落架, 造成飞机前起落架

意外收起事故。

#### 参考文献

- [1] DE FARIAS C R, AZEVEDO E, HIPPERT J R. Fracture of an aircraft's landing gear[J]. Engineering Failure Analysis, 2002, 9: 265-275.
- [2] LEEA Hong-chul, HWANGA Young-ha, KIMB Tae-gu. Failure analysis of nose landing gear assembly[J]. Engineering Failure Analysis, 2003, 10: 77-84.
- [3] 左富纯, 孔锡昌. 飞机主起落架疲劳试验件失效分析[J]. 理化检验: 物理分册, 1990, 26(5): 58-61.
- [4] 李乐新, 康德利. 主起落架疲劳断口定量分析[J]. 机械强度, 1992, 14(4): 38-40.
- [5] 陈大明, 康沫狂. 飞机起落架用钢贝氏体组织的屈强比问题[J]. 航空学报, 1993, 14(8): B377-B382.
- [6] 戈阿丽. 运七飞机起落架连接摇臂断裂分析[J]. 材料工程, 1998, (5): 10-11.
- [7] 林慧国, 林钢, 马跃华. 袖珍世界钢号手册[M]. 北京: 机械工业出版社, 2002.

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(60472118)

收稿日期: 2007-11-06; 修订日期: 2008-03-25

作者简介: 曹大树(1968—), 男, 高级工程师, 硕士, 多年来一直从事失效分析工作, 联系地址: 北京市朝阳区西坝河北里甲 24 号(100028)。E-mail: caodsh@mail.castc.org.cn