

网络优先数字出版时间: 2015-08-19

网络优先数字出版地址: <http://www.cnki.net/kcms/detail/45.1075.N.20150819.0947.008.html>

聚乙烯类渔网防污涂料的筛选*

Selection of Antifouling Coatings for Polyethylene Fiber Netting

马星^{1,2}, 刘苏静^{1,2**}, 王建华¹, 王文海¹, 夏传海^{1**}

MA Xing^{1,2}, LIU Su-jing^{1,2}, WANG Jian-hua¹, WANG Wen-hai¹, XIA Chuan-hai¹

(1. 中国科学院烟台海岸带研究所 海岸带生物学与生物资源利用所重点实验室, 山东烟台 264003; 2. 中国科学院大学 北京 100049)

(1. Key Laboratory of Coastal Biology and Biological Resources Utilization, Yantai Institute of Coastal Zone Research, Chinese Academy of Sciences, Yantai, Shandong, 264003, China; 2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing, 100049, China)

摘要:【目的】对聚乙烯类渔网防污涂料的柔韧性和附着性能进行表征评价。【方法】从8种基体树脂中筛选出3种柔韧性和附着性能表现良好的树脂: 丙烯酸树脂、氯醚树脂 MP25 和氯醚树脂 MP45, 并使用前两种树脂制备出3种适用于聚乙烯类渔网的防污涂料(编号 I、II、III), 然后采用浸涂法对聚乙烯类渔网进行涂装并实海挂网, 最后利用扫描电镜对渔网涂膜进行表征。【结果】氯醚树脂 MP25 作为基体树脂所制备的防污涂料在聚乙烯类渔网上的附着力与柔韧性均较好。【结论】扫描电镜可以对聚乙烯类渔网防污涂料进行筛选并对其性能进行表征; 氯醚树脂 MP25 是制备聚乙烯类渔网防污涂料较理想的基体树脂。

关键词: 聚乙烯 防污涂料 树脂筛选 扫描电镜 性能表征

中图分类号: TQ325 文献标识码: A 文章编号: 1002-7378(2015)03-0197-05

Abstract:【Objective】To assess tensile strength and adhesions of antifouling coatings for polyethylene fiber netting.【Methods】3 out of 8 resins with proper tensile strength and adhesions were screened, which are acrylic resin, chlorinated polyether resin MP25 and chlorinated polyether resin MP45. Acrylic resin and chlorinated polyether resin MP25 were used to produce antifouling coatings I, II and III. Polyethylene fiber fish nets were painted through dip coating and were submerged in seawater. The fish nets films was assessed by scanning electron microscopy (SEM).【Results】Assessment results showed that chlorinated polyether resin

in MP25 was a better film forming material for antifouling coatings.【Conclusion】SEM could screen out proper antifouling coatings for polyethylene fiber netting and assess its performance.

Key words: polyethylene fiber, antifouling coating, resin screening, SEM, properties characterization

收稿日期: 2015-04-10

修回日期: 2015-06-20

作者简介: 马星(1989-), 女, 硕士研究生, 主要从事海洋防污涂料的制备与应用研究。

* 烟台市科技计划项目(2014ZH084)和中国科学院海洋环境腐蚀与生物污损重点实验室开放基金项目(No. MCKF201402)资助。

** 通讯作者: 刘苏静(1980-), 女, 助理研究员, 主要从事海洋新型防污剂的研究与开发, E-mail: sjliu@yic.ac.cn; 夏传海(1976-), 男, 研究员, 主要从事海洋生物污损产生机理及防除研究, E-mail: chxia@yic.ac.cn.

0 引言

【研究意义】生物污损对海洋水产养殖业产生严重影响已经是全世界公认的事实^[1],而防污涂料是防止渔网生物污损较为有效的方法^[2],故防污涂料的筛选与开发显得尤为重要。**【前人研究进展】**网衣网箱类防污涂料的研究多集中于尼龙材料,而聚乙烯类渔网以其强度高、伸长小和耐磨损等优点,在渔业市场上占渔网总量80%左右,但是其表面光滑,易于变形,防污涂料不易在其上黏附。因此筛选此类防污涂料的基体树脂时,要尽量选用柔韧性及附着力均较好的树脂。目前,对于渔网防污涂料的树脂筛选,没有固定的标准方法。船舶防污涂料柔韧性及附着力的测试标准在聚乙烯这类特殊材料上不适用,而盲目的大量筛选又会耗费大量的人力和物力。黄立等^[3]对聚乙烯类网衣防污涂料中增塑剂对附着力的影响进行了研究。**【本研究切入点】**扫描电镜作为一种物质表面形貌的表征手段,被广泛应用于材料表征的各个领域^[4,5]。聚乙烯类渔网上的涂膜状态也可以通过扫描电镜来表征观察,从而可以定性的认知并获取涂料和基体树脂的柔韧性和附着性能等信息。**【拟解决的关键问题】**对聚乙烯类渔网防污涂料的基体树脂进行初步筛选,并对渔网涂膜的柔韧性及附着性能进行电镜表征,以期对聚乙烯类渔网防污涂料的树脂筛选、配方设计及开发应用提供指导。

1 材料与方法

1.1 材料

1.1.1 实验原料

丙烯酸树脂:桐乡市正大涂料有限公司;高氯化聚乙烯和氯化橡胶:山东天辰化工有限公司;纳米SiO₂:上海阿拉丁生化科技股份有限公司;改性聚二甲硅氧烷树脂:德国迪高涂料助剂;环氧树脂(E-44):山东德源环氧科技有限公司;氯醚树脂(MP25、MP45):江苏利思德新材料有限公司;松香:青岛捷隆化工有限公司;氯化石蜡:烟台阳光化学有限公司;邻苯二甲酸二丁酯:营口天元化工研究所股份有限公司;磷酸三甲酚酯:山东庆云天滨化工有限公司;合成植物酯:苏州伊格特化工有限公司;氧化亚铜:泰兴市世纪冶炼厂;吡啶硫酮铜:滨海明鸿精细化工有限公司;氧化锌:天津市恒兴化学试剂制造有限公司;二甲苯:天津市广成化学试剂有限公司;乙酸乙酯和丙酮:国药集团化学试剂有限公司;聚乙烯

类渔网:沅江市湘江渔网厂。

1.1.2 仪器设备

电子天平(AL204-IC):梅特勒-托利多仪器有限公司;干燥箱(GZX-9140MBE):上海博迅实业有限公司医疗设备厂;高速砂磨分散搅拌多用途机(SF_{0.4}):天津市科联材料试验机厂;扫描电子显微镜(Hitachi S-4800 FE-SEM):日本日立。

1.2 方法

1.2.1 基体树脂的初步筛选

初步筛选实验设置:将供筛选树脂分别进行3个平行筛选实验,分为对照组、柔韧性测试组、附着力测试组。

树脂初筛柔韧性测试方法:将测试渔网浸入供筛选树脂的二甲苯溶液中(5 min),取出,置于阴凉处悬挂晾干,待渔网涂膜实干后,用手向两边拉扯渔网,若渔网变硬变脆,则该树脂柔韧性较差,若拉制时,仍是渔网原来的柔韧度,则说明柔韧度良好。

树脂初筛附着力测试方法:将测试渔网浸入供筛选树脂的二甲苯溶液中(5 min),取出,置于阴凉处悬挂晾干,待渔网涂膜实干后,用力揉搓渔网,观察涂膜的附着力,可分为完全脱落,部分脱落,少量脱落,基本不脱落4类。

1.2.2 试验涂料的制备与涂装

试验涂料的组成见表1。

表1 试验涂料组成

Table 1 Components of experimental coatings

成分 Components	质量分数 Weight ratios(%)
基体树脂 Resin	2~30
松香 Colophony	6~20
增塑剂 Plasticizer	2~5
防污剂 Antifouling pigment	10~30
溶剂 Solvent	10~30

试验涂料的涂装:所制备的渔网防污涂料采用浸涂的方式对聚乙烯渔网进行涂装。浸涂次数由渔网上防污涂料的附着率决定,渔网防污涂料的附着率达到40%左右较为合适。渔网防污涂料的附着率^[4]按下列公式计算:

涂料附着率=[(浸涂实干后渔网质量-浸涂前质量)]/浸涂前质量×100%。

1.2.3 实海挂网

海港浮筏挂网实验^[6]:参照国家标准《防污漆样板浅海浸泡试验方法》(GB/T 5370-1985)进行海上挂网实验,每隔一段时间进行观察评价。海港浮

筏挂网实验地点:烟台市水产研究所浮筏试验地。

1.2.4 扫描电镜表征

使用 Hitachi S-4800 FE-SEM 扫描电子显微镜对经过实海挂网后的渔网防污涂料涂膜进行评价表征^[7]。

2 结果与分析

2.1 树脂初步筛选结果

根据图 1 结果,再结合树脂初步筛选柔韧性和附着力测试结果可以看出,高氯化聚乙烯、氯化橡胶、纳米 SiO₂ 改性丙烯酸树脂、改性聚二甲基硅氧烷树脂、环氧树脂 E-44 等 5 种型号的树脂的柔韧性表现为差,且附着力方面表现为完全脱落,因此该型号树脂不合适作为聚乙烯类渔网防污涂料。

另外,丙烯酸树脂、氯醚树脂 MP25、氯醚树脂 MP45 3 种型号的树脂的柔韧性均表现为良好,且附着力测试丙烯酸树脂表现为部分脱落,氯醚树脂 MP25、氯醚树脂 MP45 表现为少量脱落。因此经初步筛选显示,丙烯酸树脂、氯醚树脂 MP25、氯醚树脂 MP45 3 种型号树脂可以作为聚乙烯类渔网防污涂料的基体树脂。

2.2 涂装附着率

经涂料配方测试^[8,9],最终选取丙烯酸树脂和

氯醚树脂 MP25 两种型号的树脂作为基体树脂制取渔网防污涂料,分别编号为 I、II、III。其中 I 的树脂为丙烯酸树脂,II 和 III 的树脂为氯醚树脂 MP25。I、II、III 的涂料附着率见表 2。

表 2 防污涂料附着率结果

Table 2 Adhesion ratios of antifouling coatings

编号 No.	浸涂次数 Dip-coating times	附着率 Adhesion ratios (%)
I	1	44
II	2	34
III	2	46

由表 2 可知,所制备的 3 种防污涂料经过不同浸涂次数,最终所得到的渔网防污涂料的附着力均在 40%^[10]左右,符合一般渔网对于防污涂料防污期效的要求,可进行下一步的实海挂网实验。

2.3 渔网实海浸泡结果

由图 2 可以看出,涂装渔网经实海浸泡 47 d 后,渔网上可观察到附着的污损生物,且可观察到渔网部分位置的防污涂料有所脱落,由此说明不同的防污涂料涂膜经海水浸泡后发生不同程度的变化,表明其在渔网上的附着力也有所不同。

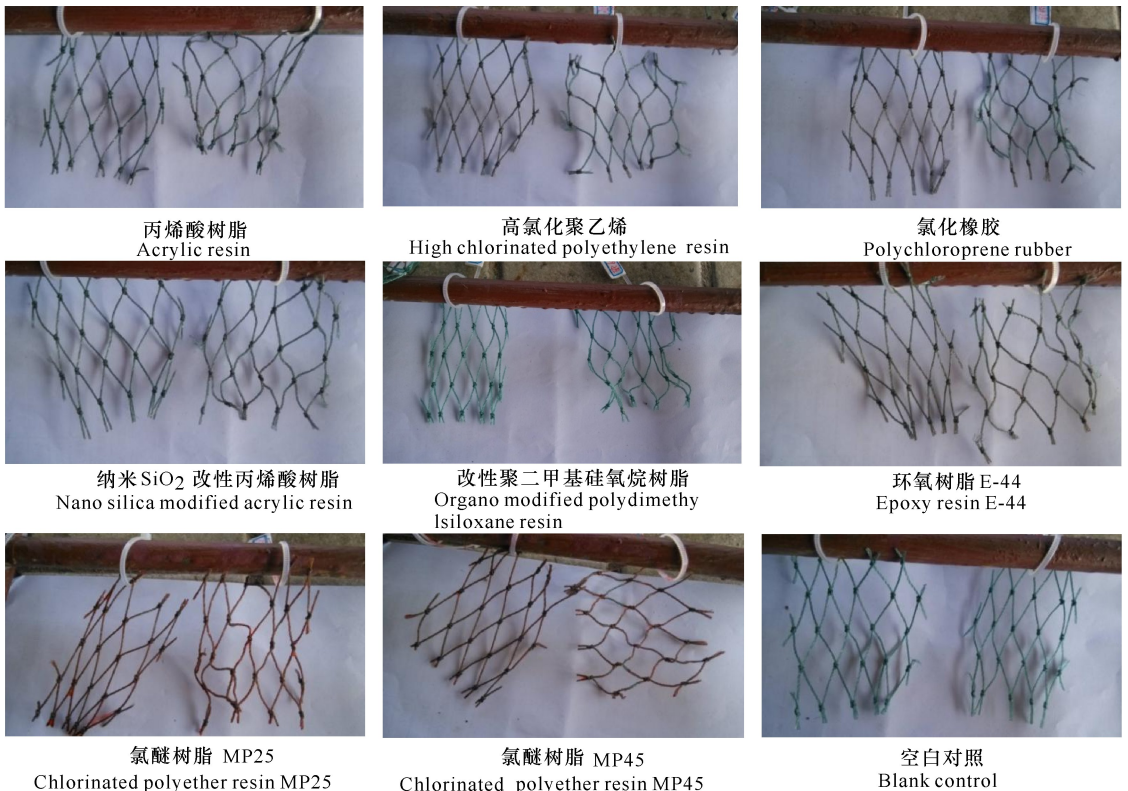


图 1 树脂初步筛选柔韧性和附着力测试结果

Fig. 1 Tensile strength and adhesions of resins preliminarily selected

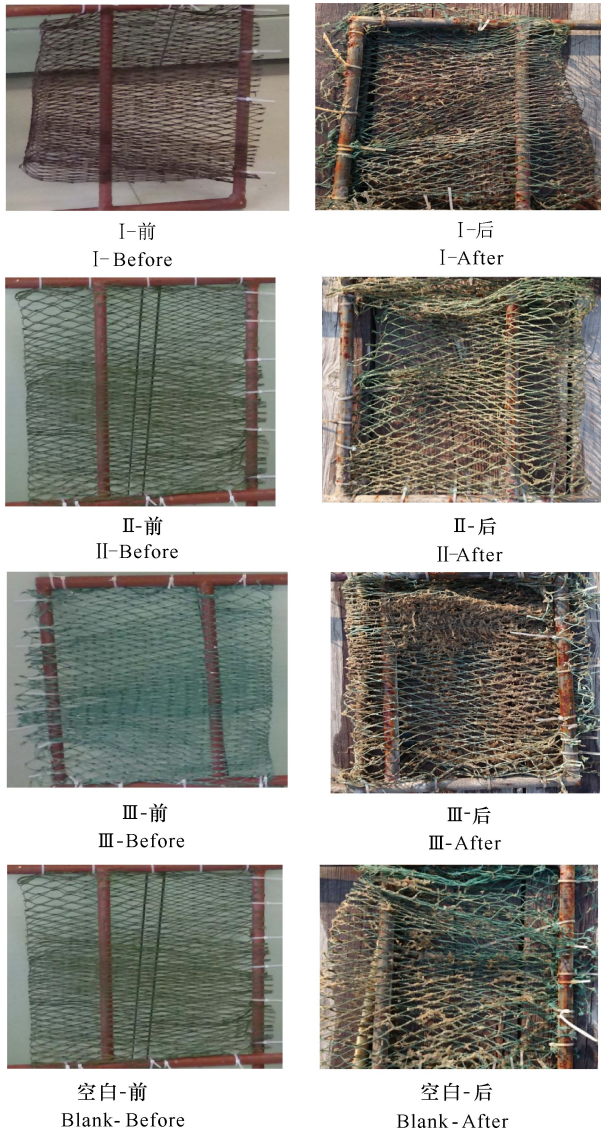


图2 涂装渔网实海浸泡47 d的结果

Fig. 2 Results of coated nets soaked in sea water after 47 days

2.4 涂膜表征结果

从图3可以看出,对于渔网防污涂料I、II、III,涂膜在浸海前、后均有一定程度的变化,这可能是由于渔网上的防污涂料在浸入海水后,海水对于涂料的溶胀作用及污损生物在渔网上的附着对于涂料产生影响。

此外,对于不同的涂料I、II、III,涂膜的变化程度是不同的,涂膜I的脱落程度明显比涂膜II、III严重。说明涂膜II、III的基体树脂氯醚树脂MP25相对于涂膜I的基体树脂丙烯酸树脂在聚乙烯类材料上的附着力更强,这可能是由于氯醚树脂MP25的柔韧性强于丙烯酸树脂,从而使防污涂料在渔网上不易产生裂纹而脱落。

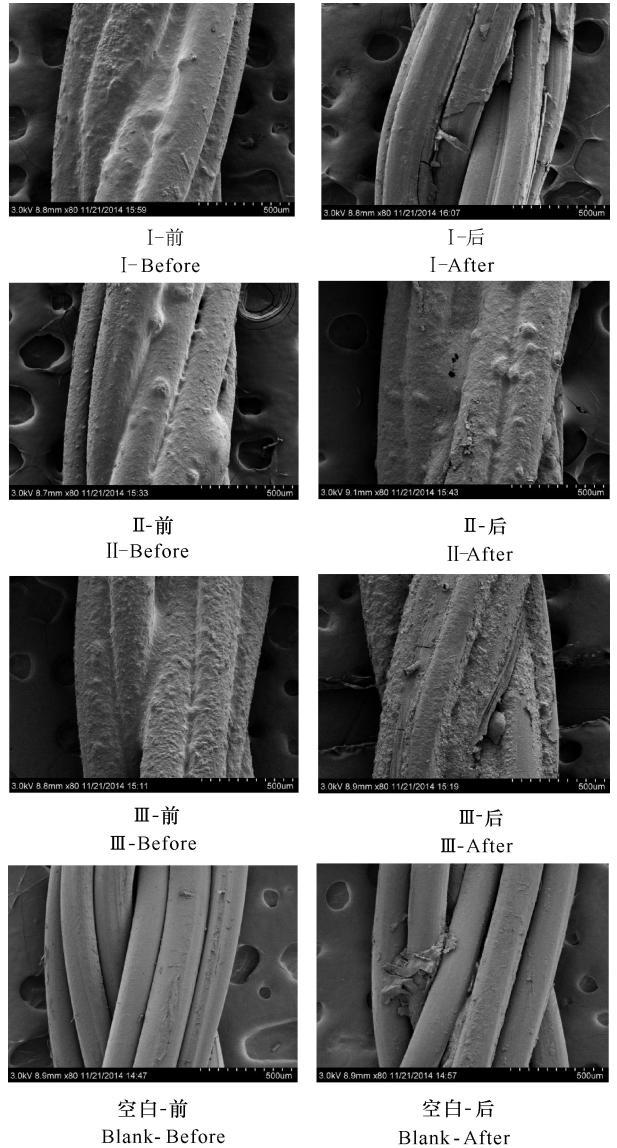


图3 涂膜扫描电镜表征

Fig. 3 SEM images of films

再者,对于相同基体树脂组成的防污涂料II、III,涂膜的变化程度不同,II的涂膜完整性要好于III,原因可能是II、III两种涂料的防污剂不同。这说明防污涂料的组成也是影响涂膜柔韧性和附着力的重要因素。

3 结论

本文对8种基体树脂进行初步筛选,先选出3种具有良好柔韧性及附着力的树脂,再选取其中2种制备出适用于聚乙烯类渔网的海洋防污涂料,并采用浸涂方式涂装渔网且放置于海洋中浸泡,最后采用扫描电镜对渔网浸泡前后的涂膜进行表征,通过电镜照片定性获取渔网防污涂料及其基体树脂的柔韧性和附着性能等信息。发现氯醚树脂MP25是

聚乙烯渔网材料上的柔韧性和附着力表现均较好的基体树脂。扫描电镜表征可作为聚乙烯类渔网防污涂料基体树脂筛选、性能评价及配方设计的有力工具。

参考文献:

- [1] Braithwaite R A, McEvoy L A. Marine biofouling on fish farms and its remediation[J]. *Advances in Marine Biology*, 2004, 47: 215-252.
- [2] Fitridge I, Dempster T, Guenther J, et al. The impact and control of biofouling in marine aquaculture: A review[J]. *Biofouling: The Journal of Bioadhesion and Biofilm Research*, 2012, 28(7): 649-669.
- [3] 黄立, 严涛, 吴民, 等. 网衣防污涂料中增塑剂对附着力的影响[J]. *中国涂料*, 2014, 29(4): 63-65.
Huang L, Yan T, Wu M, et al. Influence of plasticizers on adhesion of antifouling coatings for fish-cage netting[J]. *China Coatings*, 2014, 29(4): 63-65.
- [4] Fay F, Linossier I, Langlois V, et al. SEM and EDX analysis: Two powerful techniques for the study of antifouling paints[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2005, 54(3): 216-223.
- [5] 刘苏静, 马星, 栾永胜, 等. KH-570 改性纳米 TiO₂ 复合丙烯酸防污涂料性能研究[J]. *涂料工业*, 2015, 45(7): 14-18.
Liu S J, Ma X, Luan Y S, et al. Property of acrylic composite antifouling coatings based on nano-TiO₂ modified with KH-570[J]. *Paint & Coatings Industry*,

2015, 45(7): 14-18.

- [6] Braithwaite R A, Carrascosa M C C, McEvoy L A. Biofouling of salmon cage netting and the efficacy of a typical copper - based antifoulant [J]. *Aquaculture*, 2007, 262(2): 219-226.
- [7] Bellotti N, del Amo B, Romagnoli R. Assessment of tannin antifouling coatings by scanning electron microscopy[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2014, 77(9): 1400-1407.
- [8] Pérez M, Sánchez M, Stupak M, et al. Antifouling activity of celastroids isolated from *Maytenus* species, natural and sustainable alternatives for marine coatings[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2014, 53(18): 7655-7659.
- [9] Pérez M, García M, Stupak M, et al. Synthesis and characterization of ferric sorbate and aluminum sorbate as antifouling pigments for marine paints[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2014, 53(9): 3570-3577.
- [10] 李旭朝, 肖玲, 于雪艳, 等. 深水网箱用水性防污涂料的研制[J]. *特种涂料与涂装专刊*, 2007, 10(9): 34-39.
Li X Z, Xiao L, Yu X Y, et al. Development of waterborne anti-fouling coatings for offshore cages [J]. *Monograph on Special Paint and Coatings*, 2007, 10(9): 34-39.

(责任编辑:尹 闯)

(上接第 196 页 Continue from page 196)

- [5] Munn R S, Devereux O F. Numerical modeling and solution of galvanic corrosion systems; Part 2: Finite element formulation and descriptive example[J]. *Corrosion*, 1991, 47(8): 617-622.
- [6] Rolf G Kasper, Martin Gapril. Electro-galvanic finite element analysis of partially protected marine structures [J]. *Corrosion*, 1983, 39(5): 181-188.
- [7] Fleck R N. MSc Thesis, Numerical Evaluation of Current Distribution in Electrical Systems[D]. California: University of California, 1964.
- [8] Sale J P. The Evaluation of Anode Configuration for the Internal Cathodic Protection of Pipes [C]. Houston:

Conference on Corrosion and Protection of Pipes and Pipelines, 1990.

- [9] Strommen R D. Computer Modelling of Cathodic Protection Systems Utilised in CP Monitoring[C]. Houston: Offshore Technology Conference, 1983.
- [10] Doig P, Flewitt P E J. A finite difference numerical analysis of galvanic corrosion [J]. *J of Electrochem Soc*, 1979, 126(12): 2057-2063.

(责任编辑:尹 闯)