

基于丙烯酸酯树脂的无铜自抛光防污涂料研制

孙宝库¹, 范会生¹, 潘学龙¹, 陆阿定¹, 胡建坤²

(1.浙江省海洋开发研究院, 浙江 舟山 316021; 2.浙江大学宁波研究院, 浙江 宁波 315100)

摘要: **目的** 合成侧链上含杀菌官能团的丙烯酸酯树脂, 研究开发一种基于该树脂的无铜线性自抛光防污涂料。**方法** 首先采用自由基聚合、梯度降温法, 制备具有线性溶蚀性能的丙烯酸酯树脂, 然后以卤虫为受试生物, 筛选广谱、高效、符合国际环保法规要求、成本低的无铜防污剂体系, 最后通过防污涂层抛光性能测试、浅海浸泡试验进行涂料配方研究, 并对其基本性能进行表征。**结果** 丙烯酸酯树脂的重均分子量约为 21 829 Daltons、数均分子量约为 11 872 Daltons、PDI 分散系数约为 1.84 时, 可基本实现线性溶蚀, 溶蚀速率满足制备防污涂料的要求, 且在防污涂料中的最佳添加量约为 20%, 平均抛光速率约为 4.73 $\mu\text{m}/\text{month}$ 。无铜防污剂体系为吡啶硫酮锌 (ZPT) 与 Tralopyril 防污剂按质量比 3 : 5 复配, 杀生效果达到 93.4% 左右, 在保证杀生效果的基础上, 实现成本控制, 在防污涂料中的添加量达到 12% 时, 即可满足防污要求。在综合考虑涂料良好的力学性能、施工性能、贮存稳定性能等基础上, 确定防污涂料的基础配方。**结论** 制备的无铜自抛光防污涂料, 经浅海浸泡试验验证, 防污性能优异, 且挥发性有机物的质量浓度约为 335 g/L, 符合国家对涂料产品征收消费税和环保税的政策导向。

关键词: 无铜自抛光防污涂料; 丙烯酸酯树脂; 绿色防污剂体系; 线性水解

中图分类号: TG174.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2022)01-0280-07

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2022.01.030

Development of Copper-free Self-polishing Anti-fouling Paints by Using Acrylate Resin

SUN Bao-ku¹, FAN Hui-sheng¹, PAN Xue-long¹, LU A-ding¹, HU Jian-kun²

(1. Zhejiang Marine Development Research Institute, Zhoushan 316021, China;

2. Ningbo Research Institute of Zhejiang University, Ningbo 315100, China)

ABSTRACT: This work aims to synthesize a hydrolytic polishing acrylic resin with bactericidal functional groups in the side chain and develop a copper free linear self-polishing antifouling coating based on the resin. The acrylic resin with linear hydrolytic polishing property was prepared by free radical polymerization and gradient cooling method. Then, artemia was

收稿日期: 2021-03-17; 修订日期: 2021-07-07

Received: 2021-03-17; Revised: 2021-07-07

基金项目: 浙江省基础公益研究计划 (LGG19E030002, GG20B040001); 舟山市公益类科技项目 (2019C31044)

Fund: Supported by the Zhejiang Basic Public Welfare Research Program (LGG19E030002, GG20B040001), Zhoushan Public Welfare Research Program (2019C31044)

作者简介: 孙宝库 (1981—), 男, 硕士, 工程师, 主要研究方向为海洋防腐、防污技术研究开发与应用。

Biography: SUN Bao-ku (1981—), Male, Master, Engineer, Research focus: development and application of marine anti-corrosive and anti-fouling technology.

通讯作者: 胡建坤 (1985—), 男, 博士, 高级工程师, 主要研究方向为海洋防污防腐蚀涂层的研究开发与应用。

Corresponding author: HU Jian-kun (1985—), Male, Doctor, Senior engineer, Research focus: research development and application of marine anti-fouling and anti-corrosive coating.

引文格式: 孙宝库, 范会生, 潘学龙, 等. 基于丙烯酸酯树脂的无铜自抛光防污涂料研制[J]. 表面技术, 2022, 51(1): 280-286.

SUN Bao-ku, FAN Hui-sheng, PAN Xue-long, et al. Development of Copper-free Self-polishing Anti-fouling Paints by Using Acrylate Resin[J]. Surface Technology, 2022, 51(1): 280-286.

selected and used as a test organism to screen a copper free antifouling agent system with broad spectrum, high efficiency, compliance with international environmental protection regulations and low cost. Finally, the formulation of antifouling coating was investigated by polishing performance test and shallow sea immersion test, and basic performance was characterized. The results showed that when the weight average molecular weight of acrylic resin was about 21 829, the data molecular weight was about 11 872, and the PDI dispersion coefficient was about 1.84, the linear dissolution could be basically realized, and the dissolution rate could meet the requirements of preparing antifouling coatings. The optimal addition amount in the antifouling coating was about 20%, and the average polishing rate was about 4.73 $\mu\text{m}/\text{month}$. The copper free antifouling agent system was composed of ZPT and Tralopyril antifouling agent with a ratio of 3 : 5, and its germicidal effect reached about 93.4%. On the basis of ensuring the germicidal effect, the cost control could be realized, and the antifouling requirements could also be met when the dosage of antifouling coating attained 12%. Based on the comprehensive consideration of the good physical and mechanical properties, construction performance and storage stability of the coating, the basic formula of the antifouling coating was determined. The prepared copper free self-polishing antifouling coating has excellent antifouling performance after verified by shallow water immersion test. Its VOC content is about 335 g/L, which is in line with the national policy orientation of levying consumption tax and environmental protection tax on coating products.

KEY WORDS: copper-free self-polishing anti-fouling coating; acrylate resin; green anti-fouling agent; linear hydrolysis

海洋是人类资源和能源的保障,具有巨大的经济利益和战略性的国防地位。发展海洋经济的同时,不可避免地面临海洋生物污损问题。在众多防污技术中,涂装防污涂料被公认为是最经济、有效和普遍采用的方法^[1]。目前国际上主流防污涂料是以丙烯酸锌、硅树脂为成膜物,氧化亚铜为主要防污剂的自抛光防污涂料^[2-4]。随着世界环境和生态保护呼声日益高涨,氧化亚铜对环境的危害也越来越受关注。如瑞典东海岸已经明确禁止在游艇防污涂料中使用 Cu_2O ,更多国家已把 Cu_2O 防污涂料列入“高污染、高环境风险”名单,规定 Cu_2O 作为防污剂仅是过渡性措施,严格限制铜的渗出率^[5-8]。因此,发展低铜/无铜、不含重金属杀菌剂的环境友好型防污涂料是大势所趋。

开发环境友好型防污涂料的途径主要有两个:设计、合成环境友好的高分子树脂;寻找高效无毒的绿色杀菌剂或防污剂。含杀菌官能团的丙烯酸酯树脂是在丙烯酸锌/铜树脂的基础上发展而来的,在树脂侧链上引入具有杀菌活性功能结构的化合物(如酚、辣素、喹啉等),通过控制杀菌活性基团的水解,实现涂层表面的抛光。虽然侧链上的杀菌官能团本身的抑菌抑藻性能有限,但相比于丙烯酸锌/铜树脂自抛光防污涂料,具有更优异的水解性能,实现防污剂的稳定持续释放,且所引进的化合物本身无毒或低毒,降解后对环境无污染^[9-13]。寻找合适、高效无毒、环境友好的防污剂,在不破坏环境的前提下防止生物附着,主要分为天然防污剂和人工合成防污剂^[14-15]。目前新的绿色防污剂 2-(对-氯苯基)-3-氰基-4-溴基-5-三氟甲基-吡咯(Tralopyril)就是根据微生物链霉菌代谢产物的结构仿生制备的,其已在美国环保署(EPA)登记,也是欧盟生物杀灭产品指令(BPD)

登记的第 11 种海洋防污剂,对海洋污损无脊椎生物具有广谱、优异的防污活性,是替代无铜防污涂料的理想选择^[16-18]。

因此,本文将环境友好的侧链上含杀菌官能团的水解型丙烯酸树脂与高效无毒的 Tralopyril 防污剂结合,研究开发一种高固含、无铜且线性自抛光防污涂料,可大大降低重金属铜对水环境的污染,降低船舶燃油消耗,减少 CO_2 和 SO_2 的排放量,符合国家节能减排政策,对环境与生态保护具有重大意义。

1 试验

1.1 丙烯酸酯自抛光型树脂合成工艺

在装有搅拌器、回流冷凝管、恒压滴液漏斗的四口烧瓶中,加入定量的偶氮二异戊腈(AMBN)、巯基丙酸异辛酯(IOMA)、二甲苯,升温至 100 $^{\circ}\text{C}$ 。然后称取定量的对氯甲基苯乙烯、甲基丙烯酸丁酯(BMA)、偶氮二异丁腈(AIBN)、偶氮二异戊腈(AMBN)和过氧化苯甲酰(BPO),混合均匀,用针式推进器经 3 h 恒速滴加至四口烧瓶中,升温至 110 $^{\circ}\text{C}$,保温 1 h 后,加入过氧化苯甲酰(BPO),继续保温 2 h 后,冷却至 40 $^{\circ}\text{C}$,加入烟酸甲酯(ECHA)、二甲基甲酰胺,保温 24 h 后,冷却至室温,完成反应。反应路线如图 1 所示。

1.2 无铜防污剂体系研究

以卤虫为受试生物^[19-22],开展代森锌(Zineb)、吡啶硫铜铜(CPT)、吡啶硫铜锌(ZPT)、硫氰酸亚铜(CuSCN)与主防污剂 Tralopyril 的复配应用性能研究,研发广谱、高效、符合国际环保法规要求、经济成本最低的无铜防污剂体系。

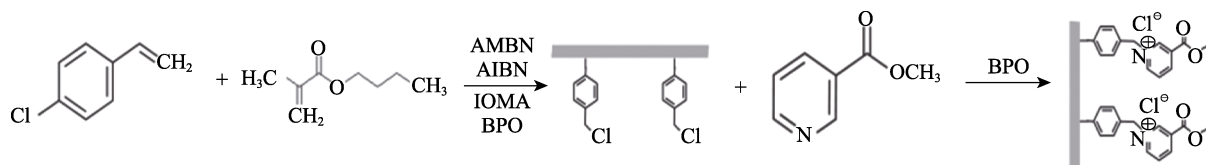


图 1 丙烯酸酯树脂的合成路线
Fig.1 Synthesis route of acrylate resin

在保证防污剂总量一定的条件下,将各辅助防污剂分别与 Tralopyril 防污剂按照质量比 1:5、2:5、3:5、4:5、1:1 混合后,溶解于二甲亚砜中,配制质量浓度均为 16 mg/L 的混合防污剂溶液,备用。分别取 1 mL 混合防污剂溶液和 1 mL 人工海水放入 12 孔板中,每个样品设 3 个平行样,空白样品为二甲亚砜海水混合液,对比样品为 Tralopyril 防污剂溶液。

取适量卤虫卵,置于温度为 26 °C、盐度为 3.5% 的人工海水中,在生化培养箱中孵化培养,温度为 26 °C,光照强度为 40 001 cd·sr/m²,光暗比为 12 h/12 h。培养 24 h 后,取活力较强的卤虫幼体 15~20 只,并放置于 12 孔板中。继续培养 24 h 后,统计死亡数量,评价各辅助防污剂与 Tralopyril 防污剂复配后的杀生效果。

1.3 自抛光防污涂料制备工艺

将定量的丙烯酸酯树脂、无铜防污剂体系、颜填料、溶剂、助剂,按照由液体到粉体、由低密度到高密度的顺序依次放入高速分散机的料罐中,以 3000 r/min 的转速分散研磨 2 h 左右,细度达到 50 μm 以下,过滤,得到无铜自抛光防污涂料,备用。

1.4 性能评价

丙烯酸酯树脂 GPC 测试:标准物是相对分子质量分别为 178 700、50 100、9400、3060 的聚苯乙烯,流动相为色谱纯四氢呋喃,测试温度为 40 °C,进样量为 50 μL,样品的质量浓度为 0.2 mg/mL。

丙烯酸酯树脂溶蚀速率测试:将树脂均匀涂抹在载玻片上,固化后,放于 40 °C 真空干燥箱内,干燥 24 h 至恒重,以确保涂层中的小分子溶剂充分挥发,残余单体充分聚合。用四位天平准确称量后,浸泡在天然海水中,定时取出样品。待表面水分蒸发干燥后,置于 40 °C 真空干燥箱内,干燥 24 h 至恒重,再次称量样品质量。根据膜层质量变化,计算得到不同浸泡时间的树脂溶蚀速率。对比样品为丙烯酸锌树脂和丙烯酸硅树脂。

防污涂料抛光性能测试:参照 GB/T 31411—2015 《船舶防污漆磨蚀率测定方法》动态模拟试验装置,模拟船舶 12 节航速状态。然后,定期通过激光膜厚测试仪测量涂层的厚度变化,用超景深三维显微系统观察涂层的表面微观形貌。

防污涂料浅海浸泡防污性能测试:首先参照相应

标准对钢板进行表面处理,然后涂装环氧防锈底漆 2 道、中间连接漆 1 道、防污涂料 2 道,其中空白板不涂装任何防污涂料。最后将试样板浸入天然海水中,定期取出拍照,评估其防污性能。

防污涂料基本性能测试:参照相关国家标准开展。

2 结果及分析

2.1 丙烯酸酯树脂性能测试分析

通过调整合成工艺,制备了 3 种相对分子质量的丙烯酸酯树脂,其 GPC 图谱如图 2 所示。具体处理数据结果见表 1。可以看出,通过调整合成工艺条件,可制备数均分子量分别约为 8481 (A)、11 872 (B)、14 500 (C) 的丙烯酸酯树脂, PDI 分散系数分别约为 1.781、1.839、1.694,均可实现树脂分子量和分散度的精确控制,说明采用的合成条件和工艺较为合适。

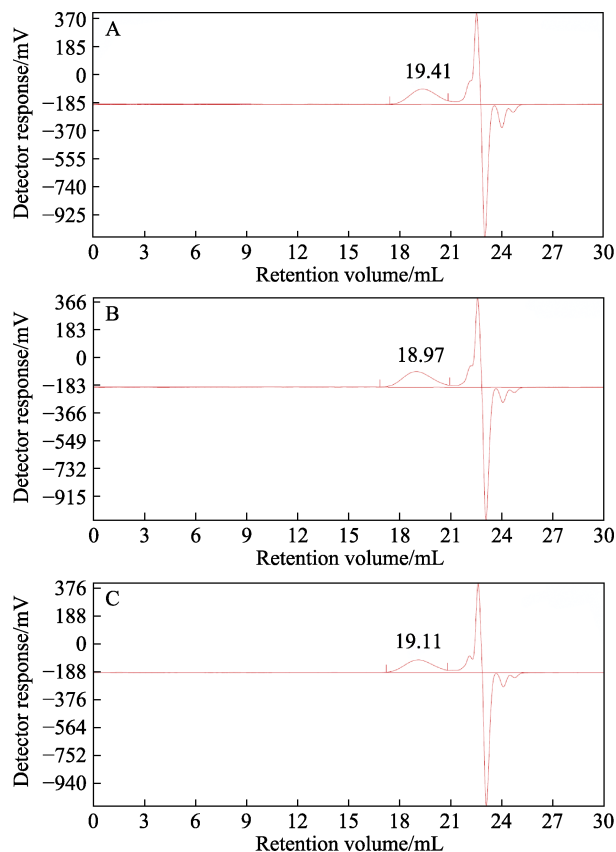


图 2 3 种丙烯酸酯树脂的 GPC 图谱
Fig.2 GPC spectrum of 3 kinds of acrylate resin

表 1 丙烯酸酯树脂 GPC 结果
Tab.1 GPC results of acrylate resin

Performance	A	B	C
Peak RV/mL	19.413	18.973	19.110
Number average molecular mass M_n /Daltons	8481	11 872	14 500
Weight average molecular mass M_w /Daltons	15 104	21 829	24 564
Volume average molecular mass M_z /Daltons	22 139	31 812	36 908
Peak molecular mass M_p /Daltons	13 580	20 690	21 425
M_w/M_n	1.781	1.839	1.694

不同相对分子质量的丙烯酸酯树脂及对比样品的溶蚀速率随浸泡时间的变化曲线如图 3 所示。其中，D 为丙烯酸锌树脂，E 为丙烯酸硅树脂。

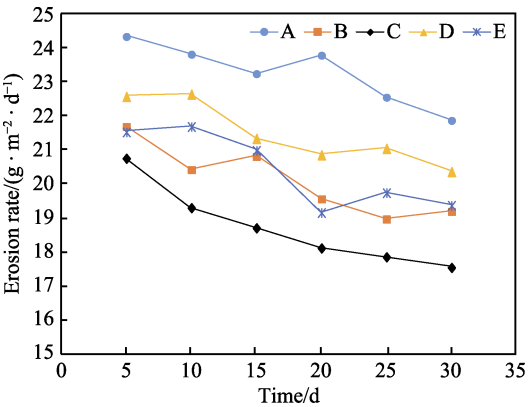


图 3 浸泡时间对树脂溶蚀速率的影响
Fig.3 Dissolution rate-time curve of resins

从图 3 可以看出，随着相对分子质量的增大，丙烯酸酯树脂的溶蚀速率下降。当丙烯酸酯树脂的数均分子量为 8481 Daltons 时，溶蚀速率最大。其随浸泡时间的变化规律与丙烯酸锌树脂类似，一直维持在较高水平，且明显高于其他树脂，容易导致防污涂料的抛光速率较大，防污剂释放过快，防污涂料过早失效。丙烯酸酯树脂的数均分子量为 14 500 Daltons 时，溶蚀速率长时间维持在 20 g/(m²·d) 以下，防污涂料的抛光速率较低，防污剂释放不足，防污效果较差。丙烯酸酯树脂的数均分子量为 11 872 Daltons 时，溶蚀速率随浸泡时间的变化规律与丙烯酸硅树脂类似，溶蚀速率逐渐下降，约 20 d 后趋于稳定，基本实现线性溶蚀。说明数均分子量为 11 872 Daltons 的丙烯酸酯树脂的溶蚀速率可满足制备防污涂料的要求，且利于防污涂料抛光速率的调控，实现稳定长期的防污效果。因此，确定数均分子量为 11 872 Daltons 的丙烯酸酯树脂为防污涂料的成膜物质。

2.2 无铜防污剂体系研究

辅助防污剂分别与 Tralopyril 复配后对卤虫的杀生致死效果如图 4 所示。从图 4 可知，4 种防污剂按不同比例部分取代 Tralopyril 防污剂后，对卤虫的杀生效果均有一定程度的下降，说明相同浓度下 Tralopyril 防污剂的杀生效果优于其他 4 种防污剂。但由于 Tralopyril 防污剂的价格远高于常用防污剂，因此基于涂料成本控制和防污效果广谱性的要求，仍然选用复合防污剂体系。随着复配比例的增加，Zineb、CuSCN 复配防污剂体系的杀生效果呈逐渐减小的趋势；ZPT、CPT 复配防污剂体系的杀生效果呈先减小、后增大、再减小的趋势。当 ZPT 与 Tralopyril 防污剂按质量比为 3 : 5 复配使用时，对卤虫的致死率达到 93.4% 左右，在保证防污效果的基础上，实现了成本控制，因此确定无铜有机防污剂体系为 ZPT 与 Tralopyril 防污剂。

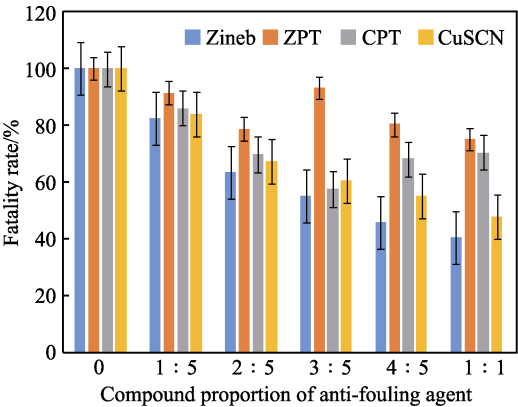


图 4 辅助防污剂分别与 Tralopyril 防污剂比例对付防污涂料杀生效果的影响
Fig.4 Killing effect of the combination containing auxiliary anti-fouling agent and tralopyril

2.3 高固含无铜自抛光防污涂料配方研究

2.3.1 丙烯酸酯树脂添加量研究

通过动态模拟试验装置，测试了不同树脂含量防污涂料的抛光速率，其中对比样品为国外公司同类型树脂的自抛光防污涂料，结果见表 2。可以看出，随着丙烯酸酯树脂含量的增加，颜基比减小，涂层的平均抛光速率呈先减小、后增大的趋势。树脂的质量分数为 10% 时，涂层的平均抛光速率高达 11.55 μm/month，容易导致防污剂释放速率过快，涂层过早失效；树脂的质量分数为 20% 时，涂层的平均抛光速率最小，为 4.73 μm/month，且与对比样品的平均抛光速率（4.953 μm/month）较为接近，说明该抛光速率较为满足无铜防污涂料抛光率设计的要求。

图 5 为不同丙烯酸树脂用量的防污涂层抛光后的三维微观形貌。从图 5 可以得出，随树脂用量的增加，抛光后，涂层表面越平整，表面粗糙度越小。当

树脂的质量分数达到 20% 时, 涂层的线性溶蚀率恰好符合当今自抛光型防污涂层的速度要求, 即完整逐层抛光, 而不像溶蚀型防污涂料形成的蜂窝状。当树脂

用量超过 20% (25% 和 30%) 时, 涂层的微观形貌基本上没有差异, 且与对比样品抛光后的微观形貌基本一样。

表 2 丙烯酸酯树脂用量对涂层抛光速率的影响
Tab.2 Relationship between acrylic resin dosage and polishing rate

Content of resin/%	Polishing thickness of coating/ μm								Polishing rate/ $(\mu\text{m}\cdot\text{month}^{-1})$
	15 d	30 d	45 d	60 d	75 d	90 d	105 d	120 d	
10	6.20	11.40	16.60	22.20	28.00	33.50	38.90	46.20	11.55
15	4.70	7.80	10.60	13.30	16.20	18.70	21.30	23.70	5.93
20	3.10	5.60	8.00	10.20	12.30	14.60	16.70	18.90	4.73
25	3.80	7.30	10.70	14.00	17.20	20.50	23.90	27.20	6.80
30	4.30	8.20	11.80	15.30	18.70	22.10	25.40	28.80	7.20
0(Contrastive sample)	3.20	5.80	8.30	10.70	13.00	15.20	17.50	19.80	4.95

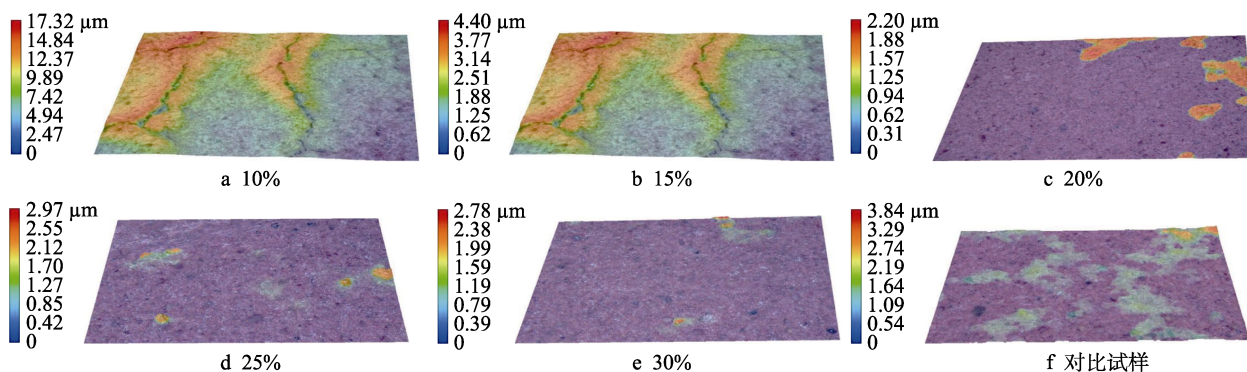


图 5 不同树脂含量的防污涂层抛光后的三维微观形貌

Fig.5 Three-dimensional appearance of anti-fouling coatings with different resin content after polishing: a) 10%; b) 15%; c) 20%; d) 25%; e) 30%; f) contrastive sample

自抛光防污涂层的抛光性能是影响其防污效果和使用期效的重要因素, 而丙烯酸酯树脂在涂层中的比例 (即颜基比) 是影响涂层抛光性能的重要因素。当丙烯酸酯树脂的质量分数为 10%, 即颜基比较高时, 树脂基料对防污剂和颜填料的包裹束缚力极差, 涂层整体的力学性能较弱。抛光过程中, 可能会出现涂层开裂的现象, 涂层呈现不均匀脱落, 且导致抛光速率远高于防污涂料抛光率的技术要求。抛光后, 涂层表面高低不平, 最大粗糙度达 $17.32\ \mu\text{m}$ 。当丙烯酸酯树脂的质量分数为 15% 时, 包覆颜料粒子的能力虽然有所增强, 但在一定相对速度水流的冲刷下, 仍然会出现整体抛光速率有差异或局部颜填料脱落的缺陷。抛光后, 涂层的三维微观形貌表现为一定程度的高低起伏。当树脂用量较高时, 颜基比较低, 树脂自身的抛光速率成为控制涂层抛光性能的主要因素。随树脂含量的增加, 抛光后涂层的三维微观形貌光滑平整, 可大大减少船舶航行时的阻力。但抛光速率逐渐增加, 容易导致防污剂释放速率过快, 影响涂层的使用期效和后期防污效果。树脂的质量分数为 20% 左右时, 基本上实现了防污涂层抛光速率和理想微观形貌的平衡统一。因此, 高固含无铜自抛光防污涂料中,

丙烯酸酯树脂的最佳添加量约为 20%。

2.3.2 无铜防污剂体系添加量研究

防污涂料浅海浸泡试验结果如图 6 所示。挂板时间为 2020 年 3 月至 2020 年 12 月, 挂板地点为舟山市螺门海域。舟山海域表层多年平均水温为 $17\sim 19\ ^\circ\text{C}$; 溶解氧表层呈块状分布, 平均溶解氧为 $8.03\ \text{mg/L}$; pH 值变化范围为 $7.97\sim 8.59$; 表层含盐量为 $2.9\%\sim 3.1\%$; 海水电阻率 ρ 为 $0.45\sim 0.35\ \Omega/\text{m}$; 12—3 月基本上无海生物, 5—6 月是藻类的生长旺季, 7—10 月是藤壶、苔藓虫、水螅等大量海生物的生长旺季, 11 月开始, 海生物逐渐减少; 含沙量大, 且具有明显的区域和季节变化, 是具有一定特色的考察海洋防污涂料防污性能的海区。

从图 6 可以观察到, 空白板 a 表面附着生长了大量藤壶和厚厚的一层生物质膜; b 和 c 分别为国产代表性的 836 和 839 防污涂料, 表面有不同数量的藤壶附着生长, 尤其是 836 防污涂料, 基本上完全失效; h、i 为国外公司生产的分别基于丙烯酸酯树脂和丙烯酸硅树脂的自抛光防污涂料, 局部有几个小藤壶附着生长, 但可明显看出有生物质黏膜附着; d、e、f、g 为自制的不同含量无铜防污剂体系的自抛光防污涂

料，随防污剂体系含量的增加，防污性能更优异。防污剂体系的质量分数为 4%、8%时，均有大量大小不一的藤壶附着生长；防污剂体系的质量分数达到 12%时，只有边缘部位有几个小藤壶生长，整体优于两个

国外对比样品；防污剂体系的质量分数为 16%时，防污性能优异，基本上没有任何污损生物附着生长。因此，高固含无铜自抛光防污涂料中，无铜防污剂体系的添加量约为 12%时，即可满足防污要求。



图 6 防污涂料浅海浸泡实验照片
Fig.6 Pictures of anti-fouling test in shallow submergence

2.3.3 高固含无铜自抛光防污涂料基础配方确定

以上述的丙烯酸酯树脂为成膜物质，以 Tralopyril 的无铜防污剂体系为防污剂，综合考虑涂料的力学性能、施工性能及贮存稳定性能等，探讨氧化锌、氧化铁红等颜填料，丙二醇甲醚等溶剂，增塑剂、防沉触变剂等助剂对涂料性能的影响，确定防污涂料基础配方，见表 3。

2.4 高固含无铜自抛光防污涂料基本性能评价

所得防污涂料的相关性能见表 4。从表 4 可看出，

防污涂料在满足各项基本应用性能的同时，挥发性有机物的质量浓度约为 335 g/L，低于 2015 年财政部税

表 3 防污涂料基础配方
Tab.3 Anti-fouling coating formula

		wt%
Material	Consumption	
Acrylate resin	20.00	
Green anti-fouling agent	12.00	
Pigments and fillers	47.20	
Solvent	17.50	
Adjuvants	3.30	

表 4 防污涂料基本性能
Tab.4 Basic properties of anti-fouling coating

No.	Performance	Result	Evaluation criterion
1	Density	1.4 g/cm ³	GB/T 6750—2007
2	Volatile organic compound content	335 g/L	GB/T 23985—2009
3	Storage stability ((50±2) °C, 30 d)	Adopt	GB/T 6753.3—1986
4	No 4 cup viscosity (25 °C)	126 s	GB/T 1723—1993
5	Drying time (25 °C)	Surface-dry 1 h, through-dry 4 h	GB/T 1728—1979
6	Flexibility	2 mm, no cracking	GB/T 6742—2007
7	Impact resistance	50 cm, no defect	GB/T 20624.1—2006
8	Adhesion	Level 2	GB/T 9286—1998
9	Pencil hardness	3H	GBT 6739—2006

务总局颁布的《关于对电池、涂料征收消费税的通知》中免征消费税的要求。

3 结论

1) 合成制备一种丙烯酸酯树脂, 重均分子量约为 21 829 Daltons, 数均分子量约为 11 872 Daltons, PDI 分散系数约为 1.84 时, 溶蚀速率与浸泡时间基本呈线性关系, 溶蚀速率可满足制备防污涂料的要求, 且利于防污涂料抛光速率的调控, 实现长期稳定的防污效果。

2) 所设计的无铜自抛光防污涂料, 经浅海浸泡试验验证, 防污性能优异, 可替代以 Cu_2O 为主防污剂的自抛光防污涂料, 大大减少铜的排放量, 对保护海洋生态环境具有重大意义。挥发性有机物的质量浓度约为 335 g/L, 符合国家对涂料产品征收消费税和环保税的政策导向。

参考文献:

- [1] CHAMBERS L D, STOKES K R, WALSH F C, et al. Modern Approaches to Marine Antifouling Coatings[J]. Surface and Coatings Technology, 2006, 201(6): 3642-3652.
- [2] 虞子森, 扈伟杰, 秦秀敏. 国外船舶防污涂料的研究及其发展趋势[J]. 造船技术, 2011(4): 46-49, 56.
- [3] YU Zi-sen, HU Wei-jie, QIN Xiu-min. Research and Development Trend of Marine Antifouling Coatings Abroad[J]. Marine Technology, 2011(4): 46-49, 56.
- [4] 谢庆宜, 马春风, 张广照. 海洋防污材料[J]. 科学, 2017, 69(1): 27-31.
- [5] XIE Qing-yi, MA Chun-feng, ZHANG Guang-zhao. Marine Antifouling[J]. Science, 2017, 69(1): 27-31.
- [6] 谷美邦, 邢维升, 宋振伟, 等. 舰船专用涂料概述[J]. 上海涂料, 2013, 51(4): 27-30.
- [7] GU Mei-bang, XING Wei-sheng, SONG Zhen-wei, et al. The Overview of Special Coatings for Ship[J]. Shanghai Coatings, 2013, 51(4): 27-30.
- [8] Woods Hole Oceanographic Institution. Marine Fouling and It's Prevention[M]. Annapolis: United States Naval Institute, 1952: 264-274.
- [9] 张璟, 石好. 环境友好型船体防污涂料的进展及应用[J]. 中国水运(下半月), 2014, 14(9): 1-4.
- [10] ZHANG Jing, SHI Hao. Development and Application of Environment Friendly Antifouling Coatings for Ship Hull[J]. China Water Transport, 2014, 14(9): 1-4.
- [11] Hyder Consulting Ltd. Literature Review on the Characteristics and Potential Environmental Impacts of Non-TBT Antifouling Paints[Z]. Hongkong: Hyder Consulting Ltd, 2006: 5-9.
- [12] HJ 2515—2012, 环境标志产品技术要求 船舶防污漆[S]. HJ 2515—2012, Technical Requirement for Environmental Labeling Products Ship Anti-Fouling Paints[S].
- [13] 江学志. 侧链接枝草甘膦丙烯酸树脂的合成及其海洋防污性能研究[D]. 武汉: 武汉理工大学, 2012.
- [14] JIANG Xue-zhi. The Synthesis of Glyphosate Acrylic Resin and Their Antifouling Properties[D]. Wuhan: Wuhan University of Technology, 2012.
- [15] KIM B S, CHANG K S, YOU J, et al. Anti-fouling Paint. US: 5472993[P]. 1995-12-05.
- [16] ISAO N, YAMAMORI N. Hydrolyzable Resin Containing Aldehyde Bounded Thereto and Self-polishing Antifouling Paint. US: 598502[P]. 1999-06-22.
- [17] ISAO N, YAMAMORI N. Vinyl Monomer having Azomethine Structure. JP: 9255646[P]. 1997-09-30.
- [18] 朱一谋, 张静, 杨椰子, 等. 新型自抛光防污涂料的制备与性能测试[J]. 青岛大学学报(工程技术版), 2017, 32(1): 117-122.
- [19] ZHU Yi-mou, ZHANG Jing, YANG Xi-zi, et al. Preparation and Performance Testing of New Self-Polishing Antifouling Marine Coating[J]. Journal of Qingdao University (Engineering & Technology Edition), 2017, 32(1): 117-122.
- [20] 丛巍巍, 肖玲, 王科, 等. 天然防污剂的研究现状[J]. 材料导报, 2012, 26(S1): 334-336.
- [21] CONG Wei-wei, XIAO Ling, WANG Ke, et al. Research Progress of Natural Antifouling Agents[J]. Materials Review, 2012, 26(S1): 334-336.
- [22] 王毅, 张盾. 天然产物防污剂研究进展[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2015, 35(1): 1-11.
- [23] WANG Yi, ZHANG Dun. Recent Research Progress of Nature Product as Antifouling Agents[J]. Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection, 2015, 35(1): 1-11.
- [24] 赵相宽, 白秀琴, 袁成清. 绿色生物防污剂及控制释放技术研究进展[J]. 舰船科学技术, 2017, 39(1): 6-11.
- [25] ZHAO Xiang-kuan, BAI Xiu-qin, YUAN Cheng-qing. Progress in Green Biological Antifoulant and Controlled Release Technologies[J]. Ship Science and Technology, 2017, 39(1): 6-11.
- [26] 刘铁龙, 王胜龙, 李春光, 等. 环保无铜自抛光防污涂料的制备与性能研究[J]. 表面技术, 2017, 46(12): 1-5.
- [27] LIU Yi-long, WANG Sheng-long, LI Chun-guang, et al. Preparation and Performance of Environment-Friendly Copper-Free Self-Polishing Antifouling Paints[J]. Surface Technology, 2017, 46(12): 1-5.
- [28] 于雪艳, 陈正涛, 王科, 等. 无氧化亚铜自抛光防污涂料的研制[J]. 中国涂料, 2010, 25(7): 52-54.
- [29] YU Xue-yan, CHEN Zheng-tao, WANG Ke, et al. Study on Copper-Free Self-polishing (SP) Antifouling Coatings[J]. China Coatings, 2010, 25(7): 52-54.
- [30] RITTSCHOF D, CLARE A S, GERHART D J, et al. Barnacle in Vitro Assays for Biologically Active Substances: Toxicity and Settlement Inhibition Assays Using Mass Cultured Balanus Amphitrite Amphitrite Darwin[J]. Biofouling, 1992, 6(2): 115-122.
- [31] NUNES B S, CARVALHO F D, GUILHERMINO L M, et al. Use of the Genus Artemia in Ecotoxicity Testing[J]. Environmental Pollution, 2006, 144(2): 453-462.
- [32] KOKKALI V, KATRAMADOS I, NEWMAN J D. Monitoring the Effect of Metal Ions on the Mobility of Artemia Salina Nauplii[J]. Biosensors, 2011, 1(2): 36-45.
- [33] 范会生, 孙保库, 张海春, 等. 4种海洋防污剂对卤虫无节幼体的毒性研究[J]. 江苏海洋大学学报(自然科学版), 2020, 29(2): 22-26.
- [34] FAN Hui-sheng, SUN Bao-ku, ZHANG Hai-chun, et al. Toxicity of Four Marine Antifouling Biocides to Artemia Nauplius[J]. Journal of Jiangsu Ocean University (Natural Science Edition), 2020, 29(2): 22-26.