



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 112251141 A

(43) 申请公布日 2021.01.22

(21) 申请号 202011224323.0

C09D 5/10 (2006.01)

(22) 申请日 2020.11.05

C09D 7/61 (2018.01)

(71) 申请人 长沙天源羲王材料科技有限公司
地址 410000 湖南省长沙市长沙经济技术开发区泉塘街道螺丝塘路68号星沙国际企业中心11号厂房603

(72) 发明人 马金华

(74) 专利代理机构 长沙轩荣专利代理有限公司
43235

代理人 李喆

(51) Int. Cl.

C09D 183/04 (2006.01)

C09D 5/14 (2006.01)

C09D 5/16 (2006.01)

C09D 5/08 (2006.01)

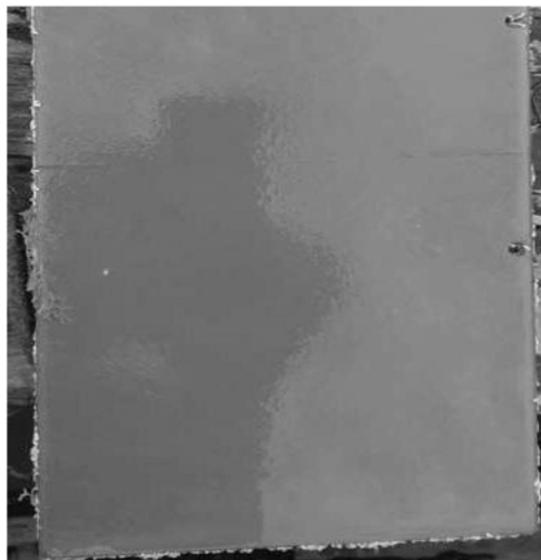
权利要求书2页 说明书6页 附图3页

(54) 发明名称

石墨烯改性纳米银-铜-锌铝复合涂料及其制备方法与应用

(57) 摘要

本发明提供了一种石墨烯改性纳米银-铜-锌铝复合涂料,所述涂料包括以下重量百分比组分:锌铝合金粉末10~20%;纳米铜粉1~3%;石墨烯改性纳米银复合防污剂1~2%;硅氧烷树脂60~75%;羟基硅油5~10%;碳纤维0.1~0.3%;绢云母粉3~6%;分散剂0.5~1%;十七氟癸基三甲氧基硅烷0.1~0.2%;固化剂上述组分总质量的3-5%。本发明涂涂料具有优异的低表面能效果,海洋生物不易附着,即使附着也易于清除;本发明还具有优异的的杀菌抗菌性能,有效抑制微生物的附着及繁殖;利用石墨烯的阻隔屏蔽作用,有效提高涂层抗海水侵蚀,利用锌铝合金作为内部微阳极,保护铜及银不受腐蚀,可长效保持防污损作用,此外,本发明涂料施工简便,环保安全,可涂覆于各类防腐类底漆之上,兼容性好。



1. 一种石墨烯改性纳米银-铜-锌铝复合涂料,其特征在于,所述涂料包括以下重量百分比组分:

锌铝合金粉末	10~20%
纳米铜粉	1~3%
石墨烯改性纳米银复合防污剂	1~2%
硅氧烷树脂	60~75%
羟基硅油	5~10%
碳纤维	0.1~0.3%
绢云母粉	3~6%
分散剂 A	0.5~1%
十七氟癸基三甲氧基硅烷	0.1~0.2%
固化剂	上述组分总质量的 3~5%。

2. 根据权利要求1所述的石墨烯改性纳米银-铜-锌铝复合涂料,其特征在于,所述锌铝合金粉末粒度为600~800目。

3. 根据权利要求1所述的石墨烯改性纳米银-铜-锌铝复合涂料,其特征在于,所述硅氧烷树脂由不同官能度烷氧基硅烷水解后聚合得到,所述烷氧基硅烷的官能度为2~4,分子量为1000~10000。

4. 根据权利要求1所述的石墨烯改性纳米银-铜-锌铝复合涂料,其特征在于,所述分散剂A为羧酸盐聚合物、丙烯酸聚合物中的一种或几种;所述固化剂为烷基钛酸丁酯。

5. 一种如权利要求1~4任一项所述的石墨烯改性纳米银-铜-锌铝复合涂料的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

S1:按配方取硅氧烷树脂和十七氟癸基三甲氧基硅烷混合均匀后,依次加入羟基硅油和分散剂,并搅拌均匀,得到浆液;

S2:向S1得到的浆液中加入石墨烯改性纳米银复合防污剂、纳米铜粉、锌铝合金粉、碳纤维及绢云母粉,搅拌均匀,得到混合物;

S3:将S4得到的混合物进行研磨,磨细后出料得到涂料浆料;

S4:将涂料浆料与固化剂混合均匀,即得石墨烯改性纳米银-铜-锌铝复合涂料。

6. 根据权利要求5所述的石墨烯改性纳米银-铜-锌铝复合涂料的制备方法,其特征在于,所述S3中,研磨方式为砂磨,研磨次数为2~3数。

7. 根据权利要求5所述的石墨烯改性纳米银-铜-锌铝复合涂料的制备方法,其特征在于,所述涂料浆料的细度为30um以下。

8. 根据权利要求5所述的石墨烯改性纳米银-铜-锌铝复合涂料的制备方法,其特征在于,所述石墨烯改性纳米银复合防污剂的制备方法如下:

S11:将硝酸银用水溶解,加入氨水,形成银氨溶液;

S12:将麦芽糖、聚乙烯吡咯烷酮和分散剂B混合,加蒸馏水溶解得到透明液体;

S13:将S11得到的银氨溶液和S12得到的透明液体混合均匀,形成混合液,对混合液进行超声保温处理,制得纳米银溶胶;

S14:取KH550硅烷偶联剂加入至S13得到的纳米银溶胶中超声分散均匀,然后加入海泡石粉和聚六亚甲基胍,超声分散均匀后静置浸泡,得到混合溶液;

S15:将经紫外光辐射处理后的石墨烯粉末加入蒸馏水中进行恒温水浴,并加入KH560硅烷偶联剂和硼酸溶液,分散均匀后加入至S14得到的混合溶液中,分散、研磨后到石墨烯改性海泡石纳米银浆料;

S16:将S15得到的石墨烯改性海泡石纳米银浆料进行真空干燥,干燥后取出进行球磨,即得到石墨烯纳米银复合防污剂。

9.根据权利要求8所述的石墨烯改性纳米银-铜-锌铝复合涂料的制备方法,其特征在于,所述S12中,分散剂B为羧酸盐类高分子聚合物或丙烯酸酯聚合物中的一种或几种;所述S13中,麦芽糖:银的摩尔比为1.0~1.4:1;所述海泡石粉加入纳米银溶胶前在260~300℃下保温1~2h;所述S15中,石墨烯:海泡石粉:聚六亚甲基胍:银的摩尔比为0.6~0.8:1~2:0.01~0.1:0.001~0.01。

10.一种石墨烯改性纳米银-铜-锌铝复合涂料的应用,其特征在于,将权利要求1~4任一项所述的复合涂料或权利要求5~9任一项所述方法制备的复合涂料涂覆于海洋设备上,干燥固化后得到海洋防污涂层。

石墨烯改性纳米银-铜-锌铝复合涂料及其制备方法与应用

技术领域

[0001] 本发明涉及石墨烯材料技术领域,特别涉及一种石墨烯改性纳米银-铜-锌铝复合涂料及其制备方法与应用。

背景技术

[0002] 船舶对于我们人类生活来说已经是一件很重要的设备,它在国防、国民经济和海洋开发等方面都占有十分重要的地位。自从史前刳木为舟起,经历了独木舟和木板船时代,1879年世界上第一艘钢船问世后,又开始了以钢船为主的时代。船舶的推进也由19世纪的依靠人力、畜力和风力(即撑篙、划桨、摇橹、拉纤和风帆)发展到使用机器驱动。

[0003] 对于一直运作于海上的设备来说,海洋中有许多生物会附着于船底和海洋水下设施,这些附着生物对船舶和海洋水下设施危害巨大,它们显著增加船体质量(平均高达 $20\text{kg}/\text{m}^2$),增大航行阻力,影响船舶航速,从而增加燃料消耗。据报道,船底表面每增加 $10\mu\text{m}$ 粗糙度,燃料损耗将增加1%,而且附着生物会加速船舶腐蚀,增加进场维修次数。附着生物对海洋钻井平台、海水管道、声纳罩等海洋设施也带来严重影响。在防止海生物污损的方法中,使用防污涂料是最广泛和有效的手段。

[0004] 历史证明海上设备早期采用的防污涂料大都含有汞、砷、锡、铜、锰等具有毒性的化合物,对于海洋环境具有很大的破坏性。

[0005] 对无毒防污漆的研究,是当今海洋科技中亟待解决的重大技术课题之一。它的研发直接关系到海洋经济发展和海洋环境保护,许多临海国家为此都不惜投入巨资。

[0006] 如国家海洋二所林茂福研究员领衔研制开发的无污染海上船用防污涂料——“辣素防污漆”涂料,实验是在7艘不同吨位船舶在太平洋、南海等不同海区进行中发现,研制的辣素漆对抑制船底危害最大、出现频率最高的海洋生物藤壶有特效,对其它污损生物也有效,但存在施工时刺激性太强,同时防污期效取决于辣椒素的释放速率,释放快了,有效期短,释放慢了,防污效果不好,总体防污期限3年左右。

[0007] 随着人们对环保要求的提高,有毒的防污涂料必将被淘汰,开发出无毒而又能满足各类船舶设施需要的防污涂料是最终目标。自2008年1月1日兴于上世纪70年代被誉为防污“特效武器”丙烯酸锡树脂(TBT)自抛光防污涂料退出历史舞台起,环境友好新型防污涂料的开发就成为海洋涂料的一个研发热点。防污涂料的开发依赖于防污树脂、防污剂技术的进步,因此,防污树脂、防污剂技术是防污涂料研发的关键技术。目前,国际上主流高端防污涂料主要是以丙烯酸铜树脂为成膜物、以氧化亚铜为主要防污剂的自抛光防污涂料,国内防污涂料的研究开发单位较少,尽管我国在海洋防污涂料方面有相当的投入,相关的研发取得了一定进展,但国内相关产品有待开发。

发明内容

[0008] 本发明提供了一种石墨烯改性纳米银-铜-锌铝复合涂料及其制备方法与应用,将低表面能与抗菌防污相结合,实现了涂料的高效防污损,且利用了石墨烯及锌铝合金的阻

隔保护作用,使涂料具有长期防污损效果。

[0009] 为了达到上述目的,本发明提供了一种石墨烯改性纳米银-铜-锌铝复合涂料,所述涂料包括以下重量百分比组分:

	锌铝合金粉末	10~20%
	纳米铜粉	1~3%
	石墨烯改性纳米银复合防污剂	1~2%
	硅氧烷树脂	60~75%
	羟基硅油	5~10%
[0010]	碳纤维	0.1~0.3%
	绢云母粉	3~6%
	分散剂 A	0.5~1%
	十七氟癸基三甲氧基硅烷	0.1~0.2%
	固化剂	上述组分总质量的 3~5%

[0011] 优选地,所述锌铝合金粉末粒度为600~800目。

[0012] 优选地,所述纳米铜粉粒径为20~50nm。

[0013] 优选地,所述硅氧烷树脂由不同官能度烷氧基硅烷水解后聚合得到,所述烷氧基硅烷的官能度为2~4,分子量为1000~10000。

[0014] 优选地,所述分散剂A为羧酸盐聚合物、丙烯酸聚合物中的一种或几种。

[0015] 优选地,所述固化剂为烷基钛酸丁酯。

[0016] 本发明还提供了上述石墨烯改性纳米银-铜-锌铝复合涂料的制备方法,包括以下步骤:

[0017] S1:按配方取硅氧烷树脂和十七氟癸基三甲氧基硅烷混合均匀后,依次加入羟基硅油和分散剂,并搅拌均匀,得到浆液;

[0018] S2:向S1得到的浆液中加入石墨烯改性纳米银复合防污剂、纳米铜粉、锌铝合金粉、碳纤维及绢云母粉,搅拌均匀,得到混合物;

[0019] S3:将S4得到的混合物进行研磨,磨细后出料得到涂料浆料;

[0020] S4:将涂料浆料与固化剂混合均匀,即得石墨烯改性纳米银-铜-锌铝复合涂料。

[0021] 优选地,所述S3中,研磨方式为砂磨,研磨次数为2~3数。

[0022] 优选地,所述涂料浆料的细度为30um以下。

[0023] 优选地,所述涂料浆料与固化剂的质量比为100:5。

[0024] 优选地,所述石墨烯改性纳米银复合防污剂的制备方法如下:

[0025] S11:将硝酸银用水溶解,加入氨水,形成银氨溶液;

[0026] S12:将麦芽糖、聚乙烯吡咯烷酮和分散剂B混合,加蒸馏水溶解得到透明液体;

[0027] S13:将S11得到的银氨溶液和S12得到的透明液体混合均匀,形成混合液,对混合液进行超声保温处理,制得纳米银溶胶;

[0028] S14:取KH550硅烷偶联剂加入至S13得到的纳米银溶胶中超声分散均匀,然后加入

海泡石粉和聚六亚甲基胍,超声分散均匀后静置浸泡,得到混合溶液;

[0029] S15:将经紫外光辐射处理后的石墨烯粉末加入蒸馏水中进行恒温水浴,并加入KH560硅烷偶联剂和硼酸溶液,分散均匀后加入至S14得到的混合溶液中,分散、研磨后到石墨烯改性海泡石纳米银浆料;

[0030] S16:将S15得到的石墨烯改性海泡石纳米银浆料进行真空干燥,干燥后取出进行球磨,即得到石墨烯纳米银复合防污剂。

[0031] 优选地,所述S12中,分散剂B为羧酸盐类高分子聚合物或丙烯酸酯聚合物中的一种或几种。

[0032] 优选地,所述S13中,麦芽糖:银的摩尔比为1.0~1.4:1。

[0033] 优选地,所述S14中,所述海泡石粉加入纳米银溶胶前在260~300℃下保温1~2h。

[0034] 优选地,所述S15中,石墨烯:海泡石粉:聚六亚甲基胍:银的摩尔比为0.6~0.8:1~2:0.01~0.1:0.001~0.01。

[0035] 本发明还提供了上述石墨烯改性纳米银-铜-锌铝复合涂料的应用,将上述复合涂料涂覆于海洋设备上,干燥固化后得到海洋防污涂层。

[0036] 本发明的上述方案有如下的有益效果:

[0037] 本发明的涂料具有优异的低表面能效果,海洋生物附着初期是通过分泌粘液润湿附着表面来实现的,而当防污涂层的表面能 $<2.5 \times 10^{-4} \text{N/m}$,即涂料与液体的接触角 $>98^\circ$ 时,海水中的醣蛋白及多糖类物质就不易吸附在表面,致使海洋生物难以附着或者附着不牢。本发明通过硅氧烷树脂改性,降低了涂层的表面自由能,形成的涂层与水的接触角大于110度,不易被海洋生物附着,即使附着一定的海生物,在行进过程中,通过海水的不断冲刷也易于自行去除。

[0038] 本发明的涂料中大部分为无机组份,难以提供微生物养份,使微生物在涂层表面难以生存,间接降低的涂层表面的附着量。

[0039] 本发明的涂料利用石墨烯改性纳米银复合防污剂的杀菌作用,抑制微生物生长,此外,本发明涂料含有纳米铜,纳米铜可有效防止菌类,藻类,海洋植物,低等动物的附着,利用羟基硅油使涂层向海水中缓慢释放微量的铜离子有效杀灭微生物,延长了涂料的杀菌有效期。

[0040] 本发明利用石墨烯的阻隔屏蔽作用,有效提高涂层抗海水侵蚀,同时利用锌铝合金作为内部微阳极,有效保护铜及银不被腐蚀,长效保持银和铜的防污效果。

[0041] 本发明的涂料不含毒性的防污剂,对环境无害,是一种环境友好型防污涂料。

[0042] 本发明的涂料形成地涂层硬度高,耐磨性好,且涂料固含量高,施工简便,环保安全,可涂覆各类防腐类底漆之上,兼容性好。

附图说明

[0043] 图1为本发明的涂料抗霉菌测试样品图;

[0044] 图2为使用本发明涂料的海洋挂片半年后的效果图;

[0045] 图3为未使用本发明涂料的海洋挂片半年后的效果图。

具体实施方式

[0046] 为使本发明要解决的技术问题、技术方案和优点更加清楚,下面将结合附图及具体实施例进行详细描述。

[0047] 本发明的实施例提供一种石墨烯改性纳米银-铜-锌铝复合涂料,其重量百分比组成是:

	粒度为 600-800 目锌铝合金粉末	10~20%
	粒径为 20~50nm 的纳米铜粉	1~3%
	石墨烯改性纳米银复合防污剂	1~2%
	不同官能度烷氧基硅烷水解聚合的硅氧烷树脂	60~75%
	羟基硅油	5~10%
[0048]	碳纤维	0.1~0.3%
	绢云母粉	3~6%
	分散剂	0.5~1%
	十七氟癸基三甲氧基硅烷	0.1~0.2%
	固化剂: 烷基钛酸丁酯	上述组分总的 3~5%

[0049] 石墨烯改性纳米银复合防污剂的制备方法如下:

[0050] (1)、称取4.8g的硝酸银,加蒸馏水至26g溶好,加入适量的氨水(30%),约4~6g氨水(30%)形成透明银氨溶液;

[0051] (2)、称取12.58g的麦芽糖和3.4g的PVP并添加1.35g的分散剂,加蒸馏水至100g,溶成透明液体,形成B溶液;

[0052] (3)、将银氨溶液和B溶液缓慢混合均匀,形成混合液;

[0053] (4)、对混合液进行超声保温处理2小时,制得纳米银溶胶(约125g左右,置于阴凉干燥环境储存);

[0054] (5)、称取4g KH550硅烷偶联剂加入至100g的纳米银溶胶中超声分散均匀,称取100g高纯度海泡石粉300℃保温2小时除水干燥后加至纳米银溶胶中。加入1.5%的聚六亚甲基胍(质量浓度为25%),超声分散均匀后静置浸泡24h以上,得到混合溶液;

[0055] (6)、称取10g石墨烯粉末,通过紫外光辐射40分钟后,立即加入至96g的蒸馏水,恒温水浴60℃情况下加入4g的KH560硅烷偶联剂,超声分散均匀后滴加1.5g的硼酸溶液(质量浓度为3%),超声30分钟后加入至(5)得到的混合溶液中。继续超声分散30分钟,然后进行珠磨,得到石墨烯改性海泡石纳米银抗菌浆料;

[0056] (7)、将得到的石墨烯改性海泡石纳米银抗菌浆料进行120℃真空干燥,干燥后的粉末取出进行球磨,研磨好即可得到粉末状的水油通用的石墨烯改性纳米银复合防污剂;

[0057] 石墨烯改性纳米银-铜-锌铝复合涂料制作步骤如下:

[0058] S1:按配方称取无溶剂低分子不同官能度烷氧基硅烷水解聚硅氧烷树脂和十七氟癸基三甲氧基硅烷,混合均匀;

[0059] S2:加入配方量的羟基硅油,搅拌均匀;加入配方量的分散剂,搅拌均匀;

[0060] S3:再加入配方量的石墨烯改性纳米银复合防污剂、纳米铜粉、锌铝合金粉、碳纤维和绢云母粉,搅拌均匀,得到混合物;

[0061] S4:将S4形成的混合物进行砂磨两遍,达到涂料细度小于30微米以下出料,形成涂料浆料;

[0062] S5:将涂料浆料100份与烷基钛酸丁酯5份混合均匀,涂覆至钢板上或其他涂层表面形成海洋防污涂层。

[0063] 按照HG/T3950-2007对本实施例得到的涂料进行测试,其抗菌性能如表1所示:

[0064] 表1本实施例得到的涂料的抗菌性能

[0065]	试验菌种	24h 阴性对照 样平均回收数	24h 空白对照 样平均回收数	24h 试验样品 平均回收数	抗菌率 (%)
[0066]		(CFU/片)	(CFU/片)	(CFU/片)	
	金黄色葡萄球菌 AS1.89	2.4×10^6	1.6×10^6	< 1000	> 99.9
	大肠杆菌 AS1.90	6.8×10^6	4.8×10^6	< 1000	> 99.9
	白色念珠菌 ATCC10231	2.0×10^6	1.6×10^6	< 1000	> 99.9

[0067] 由表1可知,本发明实施例的涂料抗菌率达到99.9%以上,具有优异的抗菌效果,可有效防止细菌生长繁殖。

[0068] 对本实施例得到的涂料进行抗霉菌性能测试,试验菌种为:黑曲霉AS3.4463、土曲霉AS3.3935、宛氏拟青霉AS3.4253、绳状青霉AS3.3875、出芽短梗霉AS3.3984、球毛壳AS3.4254;试验条件为:时间28天,湿度90%RH,温度28℃;

[0069] 评价标准为:

[0070] 0级:不长,即显微镜(放大50倍)下观察未见生长;

[0071] 1级:痕迹生长,即肉眼可见生长,但生长覆盖面积小于10%;

[0072] 2级:生长覆盖面积大于10%。

[0073] 本实施例的涂料测试结果为0级,即显微镜(放大50倍)下观察未见生长,如图1所示,涂层在培养液中试验28天后表面无霉菌附着,表明本实施例的涂料抗霉菌性能优异。

[0074] 将本实施例的涂料用于海洋挂片上,用未使用本实施例涂料的海洋挂片作为对比,半年后,防污效果分别如图2和图3所示。

[0075] 如图2所示,使用本发明实施例涂料的海洋挂片表面非常干净,几乎没有污损,而未使用本发明实施例涂料的海洋挂片表面已完全被菌类、藻类及其它污物覆盖。由此可见,本发明的涂料具有优异的防污损效果,可长时间地对海洋设备进行保护,大大降低了海洋设备的维护成本。

[0076] 以上所述是本发明的优选实施方式,应当指出,对于本技术领域的普通技术人员来说,在不脱离本发明所述原理的前提下,还可以作出若干改进和润饰,这些改进和润饰也

应视为本发明的保护范围。

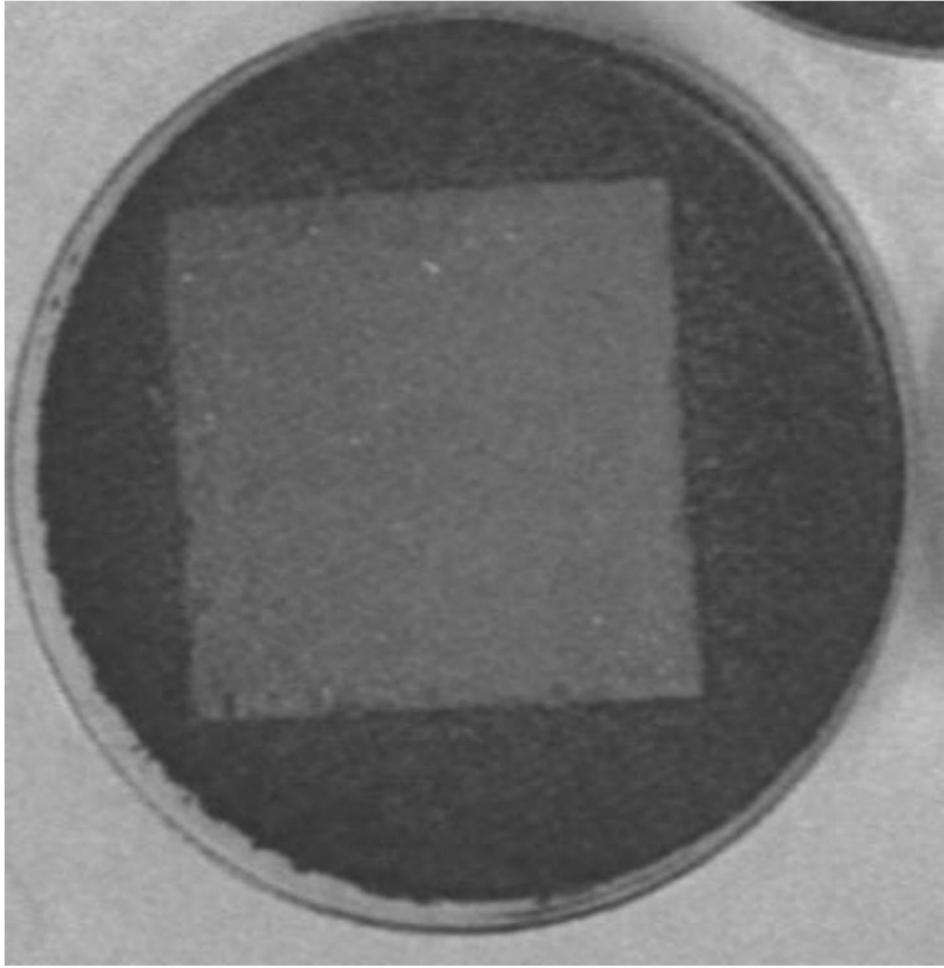


图1



图2

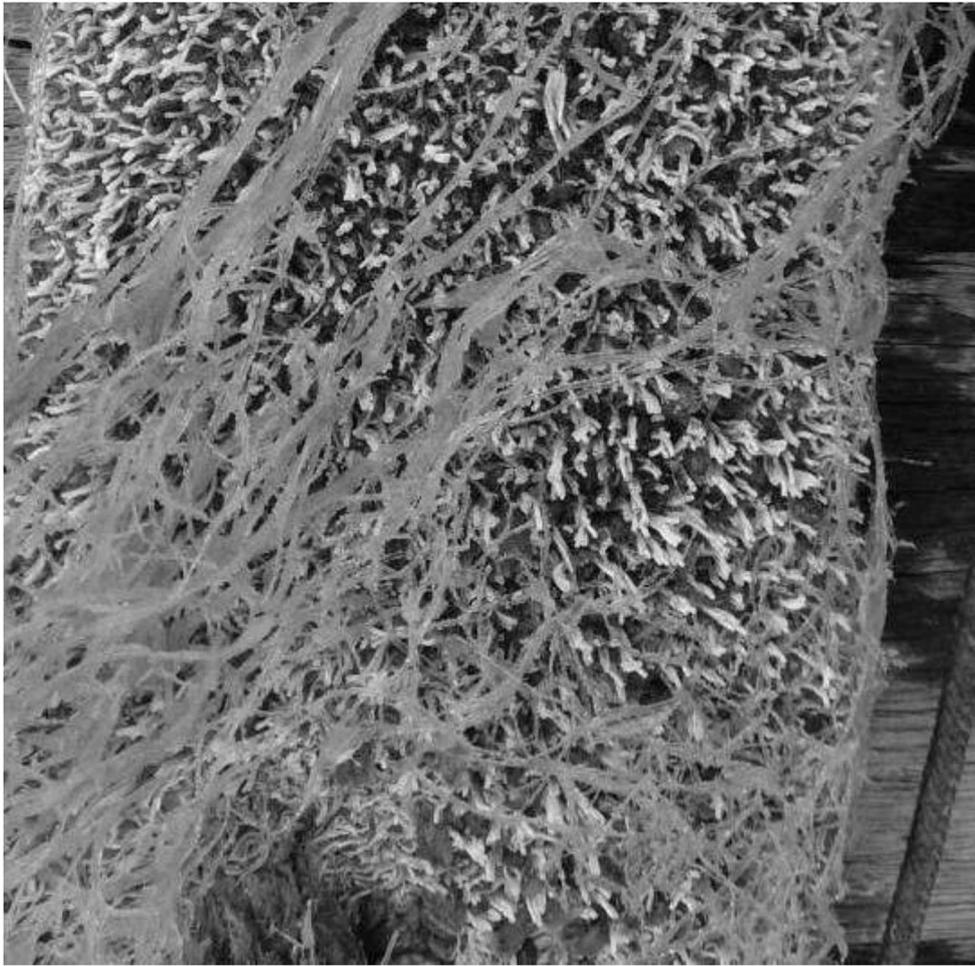


图3