

## 氟硅协同改性丙烯酸树脂的合成与防污性能研究\*

孙小英\*\* 苏友权 金鹿江 杭建忠 施利毅\*\*

(上海大学纳米科学与技术研究中心 上海 200444)

**摘 要** 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)、甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸正丁酯、甲基丙烯酸正丁酯和丙烯酸乙酯为共聚单体,通过溶液聚合反应合成出侧链含有机氟、有机硅的丙烯酸树脂.通过核磁共振氢谱( $^1\text{H-NMR}$ )、核磁共振氟谱( $^{19}\text{F-NMR}$ )、红外光谱(FTIR)对聚合物的结构进行了表征.通过扫描电镜(SEM)、接触角测试和生物评价等方法,探讨了FMA、SMA含量对树脂涂膜性能的影响.结果表明氟硅改性的丙烯酸树脂比单独含氟或含硅改性的丙烯酸树脂具有更低的表面能,而且氟硅改性的丙烯酸树脂涂膜比商业化的聚硅氧烷涂膜具有更好的防污性能.

**关键词** 氟硅改性, 丙烯酸树脂, 自由基聚合, 低表面能, 防污

传统的防污涂料采用剥离涂层和释放防污剂的方法来阻止海洋生物附着,剥离的涂层和释放的防污剂通常会危害海洋生态环境<sup>[1-3]</sup>.随着环保要求的提高,环境友好型船舶防污涂料的研究开发已经在全球范围内展开,涉及到的树脂主要有无锡自抛光树脂<sup>[4,5]</sup>、生物可降解树脂<sup>[6-8]</sup>、低表面能树脂<sup>[9-11]</sup>和具有微相分离结构的树脂<sup>[12]</sup>,在这其中尤以低表面能脱污型防污树脂的研究引人注目.其主要原理是利用污损生物难以固定在其表面上的特性来起到防污作用.它要求树脂应具有良好的柔韧性、低表面能、低弹性模量等特性<sup>[3]</sup>,研究发现含氟聚合物和有机硅树脂是两类非常有发展前景的防污涂料用基体树脂<sup>[13,14]</sup>.

有机硅树脂由于其具有低的表面能和弹性模量,已经成为商业化的防污涂层材料,但是其防污性能不如传统的毒料释放型涂料,需要定期进行清理.有机硅树脂机械性能较差,清理过程容易破坏涂层<sup>[15]</sup>.而且有机硅树脂涂层抗硅藻类生物附着性能差,一旦附着后很难脱附<sup>[16]</sup>.含氟聚合物具有更低的表面能,防污性能较有机硅树脂好,特别是对藻类抗附着性能优良<sup>[17]</sup>.同时兼具两者优点的含氟硅树脂近年来受到广泛研究<sup>[18-20]</sup>.

Hwang等<sup>[21]</sup>用含有双键侧链的树脂与含氟碳的一端为硅氢基团的试剂反应,在铂催化剂作

用下,制备了侧链含有氟硅的树脂.由于该树脂的每个含氟侧链中仅含有一个硅原子,因此仅增强了侧链的旋转能力,硅树脂在防污性能上的优势并未体现. Boutevin等<sup>[22]</sup>在聚硅氧烷上接枝了含氟的侧链,首先用 $\text{C}_8\text{F}_{17}\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ 与终端为甲基的含硅氢键的聚硅氧烷反应,生成侧链含十七氟的聚合物,然后用烯丙基甲基丙烯酸甲酯与此聚合物中剩余的硅氢键反应,形成了可光引发聚合的齐聚物.但该方法制备工艺比较复杂,反应条件苛刻.第一步和第二步都要用铂催化剂来完成催化反应,硅氢键与双键的反应程度无法定量控制,生成的大分子的侧链数量稳定性较差.黄月文<sup>[23]</sup>将苯乙烯、(甲基)丙烯酸酯类单体、引发剂BPO和有机硅偶联剂KH-570共聚,制备出含氟硅丙烯酸树脂.为了达到较低的表面能,含氟单体的用量需较大.甲基丙烯酸十二氟庚酯用量高达20%时,所得涂膜对水的接触角为 $107^\circ$ .

本研究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)与丙烯酸酯类单体以自由基聚合方法进行共聚,合成了一种新的氟硅协同改性丙烯酸树脂,通过红外吸收光谱(FTIR)、核磁共振氢谱( $^1\text{H NMR}$ )和核磁共振氟谱( $^{19}\text{H NMR}$ )证明了产物的结构.并通过接触角等测试,系统研究了含氟和含硅功能单体的用量对树脂性能的影响.通过对树脂涂膜的生物

\* 2012-06-05 收稿,2012-08-28 修稿;上海市重点学科建设项目(项目号 J50102)、上海市环境条件计划(项目号 10dz2252300)、上海市教委创新基金(基金号 10Y202)和上海大学创新基金(基金号 A. 10-0407-10-005)资助.

\*\* 通讯联系人, E-mail: xysun@shu.edu.cn, shiliyi@shu.edu.cn

评价测试,证实了含氟和含硅单体的协同作用能大大提高树脂涂膜的防污性能。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂

甲基丙烯酸十二氟庚酯(FMA),化学纯,哈尔滨雪佳氟硅化学有限公司;甲基丙烯酸聚二甲硅氧烷基酯(SMA),瓦克化学(中国)有限公司;有机硅树脂 PDMS,化学纯,道康宁(中国)投资有限公司;偶氮二异丁腈(AIBN),化学纯,上海试四赫维化工有限公司;甲基丙烯酸甲酯(MMA)、丙烯酸正丁酯(BA)、甲基丙烯酸丁酯(BMA)、丙烯酸乙酯(EA)、二甲苯、醋酸丁酯,均为分析纯,国药集团化学试剂有限公司。

### 1.2 氟硅改性丙烯酸树脂的合成

在装有电动搅拌器、回流冷凝器、恒压滴液漏斗、温度计的四口圆底烧瓶中加入二甲苯、醋酸丁酯混合溶剂(质量比 1:1),氮气保护下,通过恒温油浴锅升温至 85℃(回流)并充分搅拌,然后称量 FMA、SMA、MMA、EA、BA、BMA 和 0.8% AIBN 的混合物,充分搅拌完全溶解后,通过恒压滴液漏斗在 2 h 内匀速滴加至四口圆底烧瓶中,并继续保温搅拌反应 1.5 h,升温至 110℃,30 min 内补加 0.4% 的引发剂,继续保温 2 h,制得无色透明溶液,固含量为 50%。具体配方在表 1 中列出。

### 1.3 树脂涂膜制备

涂膜制备采用国标“GB 1727-92 涂膜一般制备法”。底材采用厚度为 0.2~0.3 mm,尺寸为 25 mm×120 mm 的镀锡马口铁板。采用德国仪力信 Erichsen 286 涂膜器涂膜。湿膜厚度为 250 μm,干膜厚度为 120~135 μm。

### 1.4 树脂结构表征及性能测试

FTIR 分析采用美国 THERNO FISHER 公司的 NICOQ380 型红外光谱仪, KBr 压片。<sup>1</sup>H-NMR 采用 BRUKER AV 500 MHz 型核磁共振仪,以 CDCl<sub>3</sub> 为溶剂,四甲基硅烷(TMS)为内标,<sup>19</sup>F-NMR 采用同样的设备。接触角测定采用德国 Kruss 公司 DSA100 接触角/界面张力测量仪,每次测量在液滴与涂膜表面接触后 30 s 内完成,取 5 次测试结果的平均值。扫描电子显微镜(SEM)采用 HITACHI SU-1500 观察。X 射线光电子能谱(X-ray photoelectron spectroscopy,简称 XPS)分析采用赛默飞世尔科技 ESCALAB 250Xi 光电子能谱仪,测试采用 10~30 μm 的复色镁射线,探测角度 45°,最佳能量分辨率 0.45 eV。

细菌附着试验采用磺酰罗丹明 B(SRB)比色分析法标定细胞附着率,将涂覆不同树脂的载玻片浸入到硫酸盐还原菌的 SRB 溶液中,浸泡 15 天后,用丫啶橙与碘化丙啶进行染色,通过荧光显微镜观察细菌的附着情况。

Table 1 Recipes for the synthesis of fluorine/silicone-containing acrylic resins

Sample	MMA (%)	BA (%)	EA (%)	BMA (%)	SMA (%)	FMA (%)	Toluene (%)	Butyl acetate (%)	AIBN (%)
AS-5	38	19	19	19	5	0	50	50	1.2
AS-9	36.4	18.2	18.2	18.2	9	0	50	50	1.2
AS-13	34.8	17.4	17.4	17.4	13	0	50	50	1.2
AS-17	33.2	16.6	16.6	16.6	17	0	50	50	1.2
AF-5	38	19	19	19	0	5	50	50	1.2
AF-9	36.4	18.2	18.2	18.2	0	9	50	50	1.2
AF-13	34.8	17.4	17.4	17.4	0	13	50	50	1.2
AF-17	33.2	16.6	16.6	16.6	0	17	50	50	1.2
A-S0/F0	40	20	20	20	0	0	50	50	1.2
A-S5/F5	36	18	18	18	5	5	50	50	1.2
A-S5/F9	34.4	17.2	17.2	17.2	5	9	50	50	1.2
A-S5/F13	32.8	16.4	16.4	16.4	5	13	50	50	1.2
A-S9/F5	34.4	17.2	17.2	17.2	9	5	50	50	1.2
A-S13/F5	32.8	16.4	16.4	16.4	13	5	50	50	1.2

## 2 结果与讨论

### 2.1 氟硅改性丙烯酸树脂的合成

氟硅改性丙烯酸树脂通过 FMA, SMA, AIBN,

MMA, BA, BMA 和 EA 等单体自由基共聚得到,具体合成路线如图 1 所示。为使聚合过程中反应保持均相,采用二甲苯和醋酸丁酯的混合物作为溶剂。GPC 分析表明合成的聚合物分子量为  $4 \times 10^4$



氟(硅)功能单体参与了聚合反应,合成了氟硅改性丙烯酸树脂。

为了确定树脂 A-S5/F9 涂膜中所含的元素信息,进行了 XPS 全元素扫描,结果如图 4(a),从图中可以看出,涂膜中所含的主要元素为 F, O, C 和 Si,且 F, O, C 和 Si 元素的含量分别为 1.9%, 23.3%, 68.4% 和 6.3%。根据反应单体的投料比,可以计算得到 F, O, C 和 Si 元素的理论含量分别为 3.94%, 24.0%, 71.09% 和 0.97%, 理论值与实测值吻合较好。只是硅元素的实测含量比理论值要高得多,而氟元素的实测含量较理论值偏小,这是由于有机硅长的柔性侧链更易于向涂层表面迁移。为了进一步确定涂膜中各元素的结合状态,图 4(b) 给出了树脂 A-S5/F9 涂膜表面的 C1s 峰的详细谱图,C—C, C—Si 键对应的共振峰在 286.2 ~ 287.5 eV 之间,O—C=O 键对应的共振峰在 290.2 ~ 291.5 eV, 292.5 eV 是 CF<sub>2</sub> 键的特征峰,进一步证实成功合成了氟硅改性丙烯酸树脂,而且在基体表面形成了聚合物膜,可以用于防污性能评价。

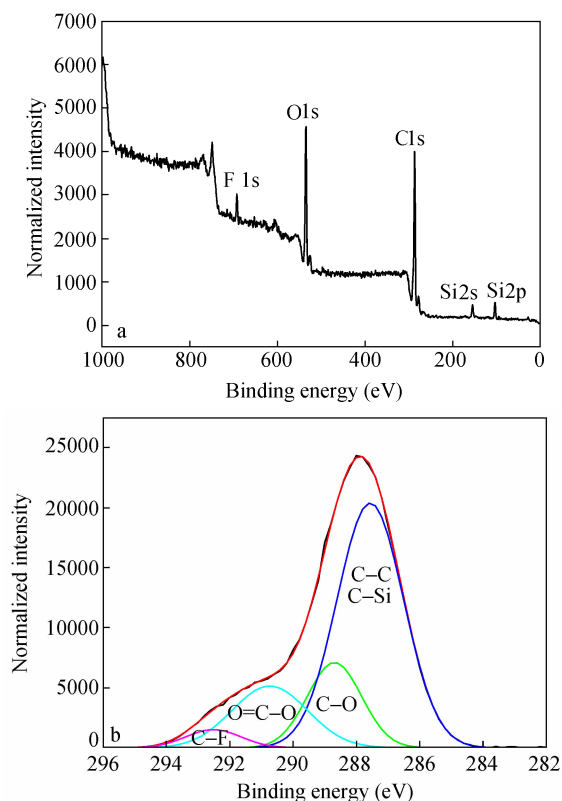


Fig. 4 The XPS survey spectra (a) and carbon 1s spectra (b) of polymer A-S5/F9 coating surface

## 2.2 氟硅功能单体用量对树脂涂膜表面能的影响

表面能是衡量涂膜表面细菌附着性能的一个

重要指标,低的表面能可以降低细菌和微生物的附着。通过测量聚合物膜对两种已知表面能的液体的接触角,按照 Owens-Wendt 方法<sup>[24]</sup>(公式(1)、(2))可以计算聚合物膜的表面能。本研究使用的液体是水和二碘甲烷,它们的表面能数据见表 2。

$$\gamma_{LV}(1 + \cos\theta) = 2(\gamma_{SV}^d \gamma_{LV}^d)^{1/2} + 2(\gamma_{SV}^p \gamma_{LV}^p)^{1/2} \quad (1)$$

$$\gamma_{SV} = \gamma_{SV}^p + \gamma_{SV}^d \quad (2)$$

式中,d 和 p 分别代表自由能的色散力和极性贡献。 $\gamma_{LV}$  和  $\gamma_{SV}$  代表液气和固气界面的表面张力系数, $\theta$  是固液气三相界面的接触角。

Table 2 Test Liquids and Their Surface Energy Components<sup>[25]</sup>

Surface energy data (mJ/m <sup>2</sup> )	$\gamma_{LV}$ (mJ/m <sup>2</sup> )	$\gamma_{LV}^p$ (mJ/m <sup>2</sup> )	$\gamma_{LV}^d$ (mJ/m <sup>2</sup> )
Water	72.4	50.8	21.6
Methylene iodide	50.8	0	50.8

计算得到不同氟硅含量的聚合物膜的表面能数据列于表 3、表 4 和表 5。

Table 3 Static contact angles and surface energy for silicone modified acrylic resins

Film	Water contact angles(°)	Methylene iodide contact angles(°)	Surface energy (mJ/m <sup>2</sup> )
A-S0/F0	81 ± 1	47 ± 1	39.8 ± 0.8
AS-5	99 ± 1	57 ± 2	30.8 ± 1.2
AS-9	97 ± 3	59 ± 1	30.0 ± 0.9
AS-13	101 ± 1	61 ± 1	28.4 ± 0.6
AS-17	99 ± 1	59 ± 1	29.7 ± 0.7

从表 3 可以看出,当丙烯酸树脂中仅含硅时,随着含硅单体用量增加,聚合物膜的表面能呈下降趋势。当甲基丙烯酸聚二甲基硅氧烷基酯用量为 13% 时,聚合物膜的表面能为 28.4 mJ/m<sup>2</sup>,而纯丙烯酸树脂膜的表面能为 39.8 mJ/m<sup>2</sup>,硅的引入能降低聚合物膜的表面能,但是降低的程度有限。

Table 4 Static contact angles and surface energy for fluorine modified acrylic resins

Film	Water contact angles(°)	Methylene iodide contact angles(°)	Surface energy (mJ/m <sup>2</sup> )
A-S0/F0	81 ± 1	47 ± 1	39.8 ± 0.8
AF-5	91 ± 1	67 ± 2	27.7 ± 1.2
AF-9	100 ± 1	66 ± 1	26.0 ± 0.7
AF-13	99 ± 2	70 ± 2	24.2 ± 1.4
AF-17	99 ± 2	69 ± 1	24.7 ± 0.9

从表 4 可以看出,当丙烯酸树脂中仅含氟时,

随着含氟单体用量增加,聚合物膜的表面能降低.当甲基丙烯酸十二氟庚酯用量为 13% 时,聚合物膜的表面能为  $24.48 \text{ mJ/m}^2$ ,继续增加含氟单体的用量,聚合物膜的表面能基本保持不变.这是因为在此用量下,涂膜表面的氟原子含量已经饱和,表面能下降的空间极其有限.

**Table 5** Static angles angels energy for and surface fluorine/silicone modified acrylic resins

Film	Water contact angles ( $^{\circ}$ )	Methylene iodide contact angles ( $^{\circ}$ )	Surface energy ( $\text{mJ/m}^2$ )
A-S5/F5	$105 \pm 1$	$76 \pm 1$	$20.4 \pm 0.6$
A-S5/F9	$102 \pm 2$	$78 \pm 1$	$20.0 \pm 0.9$
A-S5/F13	$105 \pm 1$	$78 \pm 1$	$19.4 \pm 0.6$
A-S9/F5	$105 \pm 1$	$82 \pm 1$	$17.7 \pm 1.0$
A-S13/F5	$108 \pm 2$	$83 \pm 1$	$16.8 \pm 0.7$

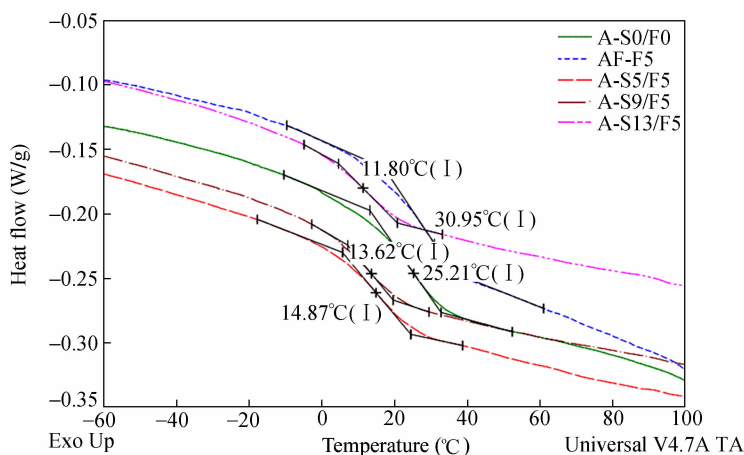
从表 5 可以看出,当氟硅协同改性丙烯酸树脂时得到的聚合物膜的表面能大大降低.当 SMA、FMA 单体用量均为 5% 时(样品 A-S5/F5),涂膜的疏水性(对水的接触角  $105^{\circ}$ )和疏油性(对二碘甲烷的接触角  $76.3^{\circ}$ )都得到很大提高,表面能降低到  $20.4 \text{ mJ/m}^2$ .在此基础上,继续增加含氟或硅单体的用量,氟硅改性丙烯酸树脂膜的表

面能进一步降低,均低于聚二甲基硅氧烷(PDMS)的表面能( $22 \text{ mJ/m}^2$ ),表明本研究合成的氟硅改性丙烯酸树脂的防污性能可能比 PDMS 要好.

通过分析以上数据可知,单独使用 SMA 或 FMA 对丙烯酸树脂进行改性时,增加 SMA 或 FMA 的用量对降低丙烯酸树脂膜的表面能能力有限.而同时采用 SMA 和 FMA 对丙烯酸树脂进行改性时,氟/硅元素对树脂表面疏水性能的提高表现出很强的协同作用,使表面能大大降低.

### 2.3 树脂的玻璃化转变温度

图 5 给出了丙烯酸树脂、含氟的丙烯酸树脂和氟硅协同改性丙烯酸树脂的 DSC 曲线.从图可以看出,丙烯酸树脂(A-S0/F0)的玻璃化转变温度为  $25.2^{\circ}\text{C}$ ,含氟的丙烯酸树脂(AF-5)中由于含氟刚性链段的引入,其玻璃化转变温度升高到  $31.0^{\circ}\text{C}$ .当 SMA 质量分数从 5% (A-S5F5) 增加到 13% (A-S13F5) 时,树脂的玻璃化转变温度从  $14.9^{\circ}\text{C}$  降到  $11.8^{\circ}\text{C}$ .这是由于 SMA 是含有长链结构的聚硅氧烷丙烯酸功能单体,聚硅氧烷链段柔顺、流动性好,从而降低了树脂的玻璃化转变温度.



**Fig. 5** Effect of SMA content on  $T_g$  of the resins with 5% FMA

图 6 是丙烯酸树脂、硅改性丙烯酸树脂和氟硅协同改性丙烯酸树脂的 DSC 曲线.从图可以看出,丙烯酸树脂(A-S0/F0)的玻璃化转变温度为  $25.2^{\circ}\text{C}$ ,硅改性丙烯酸树脂(AS-5)中由于柔性聚硅氧烷链段的引入,使其玻璃化转变温度较丙烯酸树脂(A-S0/F0)的低  $8.2^{\circ}\text{C}$ ,为  $19.0^{\circ}\text{C}$ .氟硅协同改性丙烯酸树脂中,随着 FMA 用量增加,树脂的玻璃化转变温度升高.当 FMA 质量分数从 5% (A-S5F5) 增加到 13% (A-S5F13) 时,树脂的玻璃

化转变温度从  $14.9^{\circ}\text{C}$  升高到  $25.2^{\circ}\text{C}$ .

### 2.4 A-S5/F9 树脂涂层的 SEM

涂膜的表面形貌影响着海洋生物的附着及污损物的脱落,涂膜表面光滑,可避免生物黏附物通过机械“铆合”作用渗入涂层内部.图 7 为树脂 A-S5/F9 涂膜的扫描电镜照片,从图 7(a)中可以看出,涂膜表面光滑平整、无裂纹.图 7(b)、7(c)可见,断裂处整齐且断裂面呈纹理规则的裂纹,属于典型的韧性断裂,这是由于树脂组成均一,不存在

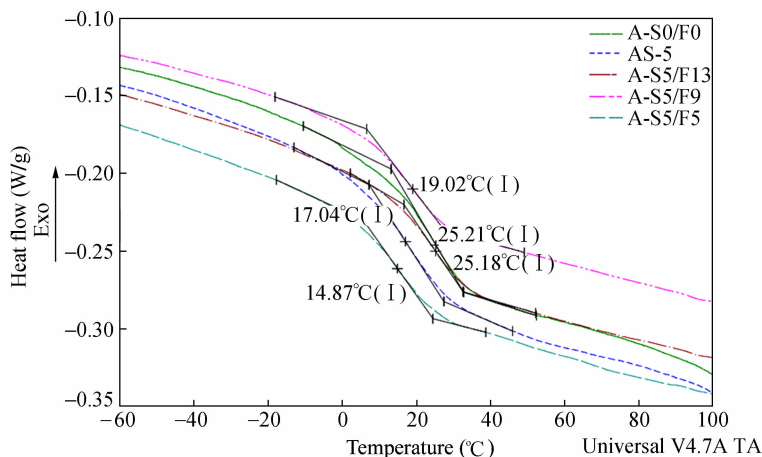


Fig. 6 Effect of FMA content on  $T_g$  of the resins with 5% SMA

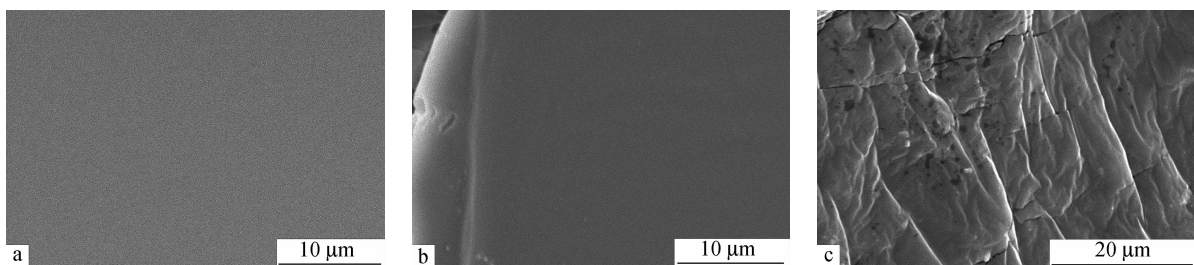


Fig. 7 Surface (a), fracture edge (b) and fracture section (c) morphologies of A-S5/F9 coating

相分离. 从而在断裂过程中, 裂纹生成方向没有受到别的方向的应力影响.

## 2.5 树脂的防污性能

众所周知, 海洋生物污损的过程是: 首先细菌吸附在水体结构表面, 并在上面生长、繁殖, 随后

形成一层微生物粘膜, 这层微生物粘膜非常有利于海洋生物幼虫和大型附着生物的进一步附着与生长, 从而形成生物污损. 因此, 防止或减少细菌对涂层的附着是防污的关键步骤. 图 8 为耐硫酸盐还原菌附着实验结果图片.

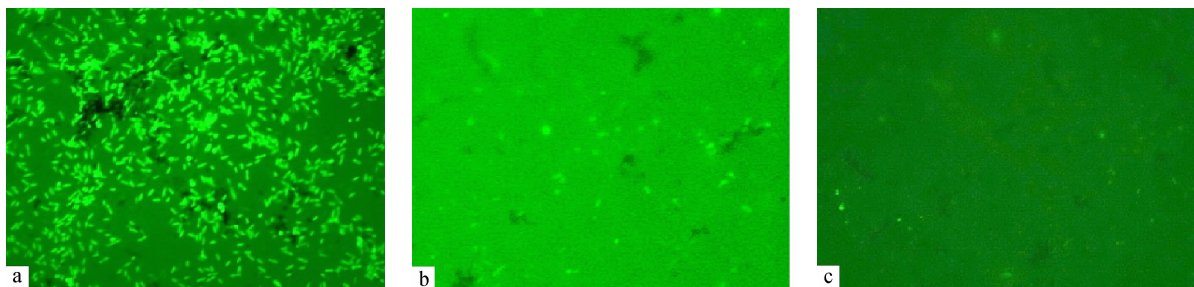


Fig. 8 Fluorescence microscope images of bacteria attachment on coatings:

(a) A-S0/F0, (b) PDMS, (c) AS-13, (d) AF-13, (e) A-S13/F5 and (f) A-S5/F13

从图 8 中看出, A-S0/F0 涂膜表面有大量的硫酸盐还原菌附着, 有机硅树脂涂膜、AS-13 和 AF-13 涂膜表面附着少量硫酸盐还原菌, 而氟硅改性丙烯酸树脂 (A-S5/F13, A-S13/F5) 涂层表面均无硫酸盐还原菌附着. 说明有机硅改性丙烯酸树脂和氟改性丙烯酸树脂能在一定程度上抑制硫

酸盐还原菌附着, 而氟硅改性丙烯酸树脂的抗硫酸盐还原菌附着性能优异, 表现出明显的协同增强效应, 且其抑菌性能优于商品化的有机硅树脂. 这是由于氟硅改性丙烯酸树脂的表面能低, 极性小, 细菌难以附着, 即使附着, 附着力也较差, 在水流的冲刷作用下, 容易脱附.

### 3 结论

本文合成了氟硅改性的丙烯酸树脂,通过<sup>1</sup>H-NMR,<sup>19</sup>F-NMR 和 FTIR 表征了聚合物的结构.接触角测定的结果表明氟硅改性的丙烯酸树脂比单纯氟或硅改性的丙烯酸树脂具有更低的表面能.

细菌附着实验表明,氟硅改性丙烯酸树脂具有优异的抗细菌附着能力,其抑菌性能优于商品化的有机硅树脂,有望用于海洋防污领域.

**致谢** 感谢上海海事大学的刘涛在树脂涂膜抑菌性能测试方面给予的帮助.

### REFERENCES

- 1 Burton E D, Philips I R, Hawker D W. *Environ Sci Technol*, 2004, 38: 6694 ~ 6700
- 2 Kiila S, Dam-Johansena K, Claus E. *Prog Org Coat*, 2002, 45: 423 ~ 434
- 3 Yebra D M, Kiil S, Dam-Johansen K. *Prog Org Coat*, 2004, 50: 75 ~ 104
- 4 Yonehara Y, Yamashita H, Kawamura C, Itoh K. *Prog Org Coat*, 2001, 42: 150 ~ 158
- 5 Christine B, Minh N N, Brigitte T, Van G N, André M. *Polym Degrad Stabil*, 2010, 95: 1260 ~ 1268
- 6 Ma C F, Yang H J, Zhang G Z. *Chinese J Polym Sci*, 2012, 30(3): 337 ~ 342
- 7 Fay F, Renard E, Langlois V, Linossier I, Vallee-Rehel K. *Eur Polym J*, 2007, 43: 4800 ~ 4813
- 8 Fay F, Linossier I, Langlois V, Vallee-Rehel K. *Biomacromolecules*, 2007, 8: 1751 ~ 1758
- 9 Brandy R F, Singer I L. *Biofouling*, 2000, 15: 73 ~ 81
- 10 Clarkson N, Evans L V. *Biofouling* 1995, 9: 129 ~ 143
- 11 Xie Laiyong(解来勇), Hong Fei(洪飞), Liu Jianhong(刘剑洪). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 2012, (1): 1 ~ 13
- 12 Gudipati C S, Finlay J A, Callow J A, Callow M E, Wooley K L. *Langmuir*, 2005, 21: 3044 ~ 3053
- 13 Krishnan S, Weinman C J, Ober C K J. *Mater Chem*, 2008, 18: 3405 ~ 3413
- 14 Banerjee I, Pangule R C, Kane R S. *Adv Mater*, 2011, 23: 690 ~ 703
- 15 Kavanagh C J, Quinn R D, Swain G W. *J Adhes*, 2005, 81: 843 ~ 868
- 16 Terlizzi A, Conte E, Zupo V, Mazzella L. *Biofouling*, 2004, 20: 323 ~ 329
- 17 Antonio T, Ersilia C, Valerio Z. *Biofouling*, 2000, 15: 327 ~ 342
- 18 Jerzy A M, Ela M, Giancarlo G. *Langmuir*, 2010, 26: 2871 ~ 2876
- 19 Adrian A T, Vanessa P, James R S. *J Fluorine Chem*, 2000, 104: 37 ~ 45
- 20 Kim D K, Lee S B, Doh K S. *J Appl Polym Sci*, 1999, 74: 2029 ~ 2038
- 21 Hwang S S, Ober C K, Perutz S. *Polym J*, 1995, 36: 1321 ~ 1325
- 22 Bernard B, Francine G P, Amédée R J. *Polym Sci, Part A: Polym Chem*, 2000, 38: 3722 ~ 3728
- 23 Huang Yuewen(黄月文). *Shanghai Coating(上海涂料)*, 2005, (43): 1 ~ 3
- 24 Owens D K, Wendt R C. *J Appl Polym Sci*, 1969, 13: 1741 ~ 1747
- 25 Rath S K, Chavan J G, Sasane S. *Appl Sur Sci*, 2010, 256: 2440 ~ 2446

## SYNTHESIS AND ANTI-BIOFOULING PROPERTIES OF FLUORINE/ SILICONE SYNERGISTICALLY MODIFIED ACRYLIC RESINS

Xiao-ying Sun, You-quan Su, Lu-jiang Jin, Jian-zhong Hang, Li-yi Shi

(*Nano-Science & Technology Center, Shanghai University, Shanghai 200444*)

**Abstract** The acrylic resins containing fluorine/silicone side chains were synthesized by solution copolymerization with 1H,1H,7H-dodecafluoroheptyl methacrylate (FMA), monomethacryloxyalkyl-terminated PDMS (SMA), methyl methacrylate (MMA), *n*-butyl acrylate (BA), *n*-butyl methacrylate (BMA) and ethyl acrylate (EA) as the comonomers. A solution of toluene and butyl acetate (weight ratio 1:1) was initially charged to a 250 mL four-neck flask with a condenser, a nitrogen inlet and a mechanical stirrer. The mixture was then degassed for 15 min and immersed into an oil bath at 85°C with a slow nitrogen purge. The mixture of FMA, SMA, MMA, BA, BMA, EA and 0.8% azobisisobutyronitrile (AIBN) (based on the content of the comonomers) was slowly added dropwise over 2 h. 0.4% AIBN was slowly added after the reaction was stirred over 1.5 h. The solution was heated to 110°C and stirred for 2 h. The solid content of copolymer solution was 50%. The as-prepared copolymer was characterized by <sup>1</sup>H-NMR, <sup>19</sup>F-NMR and FTIR. The effects of FMA and SMA content on the properties of polymer coatings were investigated by scanning electron microscopy (SEM) and contact angle analysis. The marine antifouling properties of the materials were evaluated by laboratory assays employing the fouling Sulfate-Reducing bacteria. The results showed the surface energy of fluorine modified acrylic resins and silicone modified acrylic resins were greater than 24 mJ/m<sup>2</sup> and 29 mJ/m<sup>2</sup>, respectively. However, fluorine/silicone synergistically modified acrylic resins had lower surface energy (<21 mJ/m<sup>2</sup>) and better anti-biofouling properties than fluorine or silicone-modified acrylic resins and a standard poly(dimethyl siloxane) (PDMS).

**Keywords** Fluorine/silicone modified, Acrylic resin, Radical polymerization, Low surface energy, Anti-biofouling