

船舶螺旋桨抗空泡腐蚀防污涂料设计与优化

谷美邦¹, 丛巍巍², 桂泰江²

(1.海装沈阳局, 辽宁 大连 116001; 2.海洋化工研究院有限公司, 高端装备涂料全国重点实验室, 山东 青岛 266071)

摘要: 空蚀现象与海生物污损影响螺旋桨推进效率, 传统防污涂料存在机械性能差、抗空泡冲击能力弱、静止或低速状态下防污性能不佳等缺陷。本文用含氟功能固化剂在树脂基体中引入含氟链段, 制得螺旋桨抗空泡腐蚀防污涂料。与传统涂料相比, 其弹性模量降低, 并形成利于污损生物脱附的界面, 且断裂伸长率提升超 50%。海水浸泡 7 个月后, 该涂料表面粗糙度和表面积比增大。3 年静态实海挂板跟踪结果显示, 在传统涂料及跨国公司产品失效时, 该涂料仍具有优异防污性能。

关键词: 螺旋桨; 抗空泡腐蚀; 防污

中图分类号: TQ639 **文献标志码:** A **文章编号:** 1007-9548(2025)07-0004-05

Design and Optimisation of Anti-fouling Coatings for Ship Propellers Against Cavitation Corrosion

GU Mei-bang¹, CONG Wei-wei², GUI Tai-jiang²

(1.Shenyang Bureau of the Naval Equipment Bureau, Dalian 116001, Liaoning, China; 2.Marine Chemical Research Institute Co., Ltd., State Key Laboratory of Coatings for Advanced Equipment, Qingdao 266071, Shandong, China)

Abstract: Cavitation erosion and marine biofouling affect the propulsion efficiency of propellers. Traditional antifouling coatings have defects such as poor mechanical properties, weak resistance to cavitation collapse impact, and unsatisfactory antifouling performance in static or low-speed service conditions. In this paper, a fluorine-containing functional curing agent is used to introduce fluorine-containing segments into the resin matrix, and a propeller anti-cavitation erosion and antifouling coating is prepared. Compared with traditional coatings, its elastic modulus is reduced, an interface conducive to the detachment of fouling organisms is formed, and the rupture elongation is increased by more than 50%. After being immersed in seawater for 7 months, the surface roughness and surface area ratio of the coating increase. The results of a 3-year static real-sea hanging panel tracking show that when traditional coatings and products of multinational companies fail, this coating still has excellent antifouling performance.

Key words: propeller; anti cavitation; antifouling

0 引言

船舶螺旋桨^[1]作为推进系统的核心部件, 将发动机的旋转动力转化为水动力, 为船舶提供推进力及操

纵性能。其设计参数直接决定船舶的推进效率、航速控制与燃油经济性。优化后的螺旋桨不仅能显著提升推进效率、降低运营成本, 还可有效抑制水动力振动与辐射噪声, 在保护海洋生态环境^[2]方面具有重要意义。螺旋桨的结构完整性与表面状态更是航行安全的关键, 腐蚀、空化或生物污损导致的性能退化可能引发推进系统失效, 进而危及船舶操纵安全。其中, 空泡腐蚀与生物污损是威胁螺旋桨推进效率的两大核心难题。空泡腐蚀是螺旋桨在高速旋转时, 由于桨叶表面压力下

收稿日期: 2025-06-12

基金项目: 国家重点研发计划 2022YFC3701703; 青岛市科技计划项目 24-1-3-hygg-16-hy。

作者简介: 谷美邦(1979—), 男, 硕士, 高级工程师, 主要从事舰船监造工作。E-mail:18640812356@163.com。

降,导致水汽化形成气泡。这些气泡破裂时会产生强烈的瞬时冲击力,对桨叶表面造成损伤,形成凹坑和裂纹,增加表面粗糙度。这不仅增大了水阻力,降低了推进效率,还改变了桨叶的流体动力学特性,进一步削弱推进力并降低效率。此外,持续的冲击力会加速材料疲劳,缩短螺旋桨的使用寿命,并增加维护成本。海生物污损^[3]是指海洋中的污损生物附着于螺旋桨表面,形成生物膜或硬质沉积物。这些附着物不仅增加了螺旋桨的质量和表面粗糙度,改变桨叶的流体动力学特性,干扰水流的正常流动,进一步削弱推进性能,导致水阻力增大,进而降低推进效率。同时,污损海生物分泌的化学物质还可能加速金属基材腐蚀,增加维护难度和成本。抑制空泡腐蚀对水下螺旋桨产生危害及污损海生物防护方法中,使用有机防护涂层是最有效、经济、便捷的方法之一。

本文针对螺旋桨抗空泡腐蚀防污涂料的需求,要求其既能承受螺旋桨高速旋转产生的强烈空蚀作用^[4],又须具备良好的防污性能^[5]。经过综合考量,采用具有弹性和优异脱附性能的有机硅树脂体系作为基础。然而,该体系存在静态防污性能不足^[6]和机械性能较差的缺陷。为此,研究在现有纯硅树脂体系的基础上,通过接枝氟链段对基体有机硅树脂进行改性,形成氟改性有机硅树脂作为涂料基体树脂^[8]。在此基础上,通过添加功能性颜填料和助剂,并结合配方优化设计,成功制备出兼具优异抗空泡腐蚀性能和防污性能的螺旋桨防护涂料。

1 试验部分

1.1 试剂

甲基丙烯酸十二氟庚酯(G04),化学纯,哈尔滨雪佳氟硅化学有限公司;偶氮二异戊腈(AMBN),化学纯,二月桂酸二丁基锡、二甲苯、丙二醇单甲醚,分析纯,国药集团化学试剂有限公司; γ -甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷(KH570),阿拉丁试剂;所有试剂直接使用,未经进一步纯化。

1.2 含氟功能固化剂的合成

将二甲苯以及丙二醇单甲醚混合所得溶剂加入到配有电动搅拌装置、冷凝管、蠕动泵(控制滴加速度)和温度计的四口烧瓶中,反应过程中通氮气,排净反应装置内的空气。反应过程中升温至85℃,通过蠕动泵以恒定速度加入一定量的甲基丙烯酸十二氟庚酯、偶氮二异戊腈、 γ -甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷、二甲苯和丙二醇单甲醚的混合溶液。待滴加完毕,保温1h,随后加入剩余偶氮二异戊腈、二甲苯和丙二醇单甲醚的混合溶液。二次滴加后,保温1.5h,降温出料。随后将所得产物进行减压蒸馏,即可获得含氟功能固

化剂。

1.3 含氟功能固化剂的性能表征

对合成的含氟功能固化剂进行红外光谱分析,将含氟功能固化剂均匀地涂抹在KBr片上,在500~4 000 cm⁻¹的波长范围进行扫描,获得含氟功能固化剂的红外特征基团峰。

对含氟功能固化剂进行核磁氢谱和氟谱特征峰的归属,核磁氢谱中采用氘代氯仿作为溶剂。

1.4 螺旋桨抗空泡腐蚀防污涂料的设计制备及性能研究

螺旋桨抗空泡腐蚀防污涂料以羟基有机硅树脂作为基体树脂,含氟功能固化剂^[9]与二月桂酸二丁基锡共同实现树脂的交联固化,而传统污损脱附型防污涂层采用正硅酸乙酯和二月桂酸二丁基锡的固化体系对羟基有机硅树脂进行交联固化。对螺旋桨抗空泡腐蚀防污涂料进行力学性能、表面形貌及防污性能研究。

1.4.1 螺旋桨抗空泡腐蚀防污涂料力学性能研究

螺旋桨抗空泡腐蚀防污涂料的力学性能测试主要包括拉伸性能测试^[9]。拉伸试验所用设备为电子万能试验机,参照GB 1040—1979要求制备拉伸试验所用哑铃形状样品条,选取样品条上3点分别测出其膜厚,取中间值,涂层拉伸强度根据该中间值计算得出。样品到达拉伸极限时,测定样品的伸长率即为其断裂伸长率。弹性模量又称为杨氏模量,是用来反映物体抵抗外界所致弹性形变能力的物理量。弹性模量大小可由拉伸应力与应变的比值表示。

1.4.2 螺旋桨抗空泡腐蚀防污涂料表面形貌研究

将引入含氟功能固化剂的涂层喷涂在马口铁板上制得海水浸泡试样,结合传统污损脱附型防污涂料喷涂所得样品设计对照试验,通过测定不同涂层浸泡过程中表面积比的变化,分别考察不同样品在海水中浸泡1个月、3个月、7个月涂层表面变化情况。通过探针式台阶仪绘制7个月后各试样的3D扫描图,比较海水浸泡对涂层表面微结构的影响。

1.4.3 螺旋桨抗空泡腐蚀防污涂料防污性能测试

为系统评估涂层在真实海洋环境中的防污性能,实施静态实海挂板试验。严格遵循GB 5370—2007标准,选取规格为250 mm×150 mm×5 mm的钢板作为试验基体。用500号水砂纸以干磨法打磨钢板表面,用溶剂冲洗,经充分干燥后备用。调整不同受试涂料黏度后,将其喷涂至已完成三道底漆及一道中间漆涂装的钢板上。将涂层在规定环境条件下进行充分交联固化,固化后涂层厚度达到500 μm以上。试验样本设置双对照体系:其一为仅涂装防腐底漆的空白对照组;其二

为选取国际知名跨国企业生产的同类型商品化产品作为性能对照组。试验场地定于青岛中港海上试验站,对样板表面污损海生物的附着情况进行定期实时观察,并对相关数据进行记录。

2 结果与讨论

2.1 含氟功能固化剂的性能表征

采用 FT-IR 对含氟功能固化剂特征官能团进行表征,如图 1 所示。

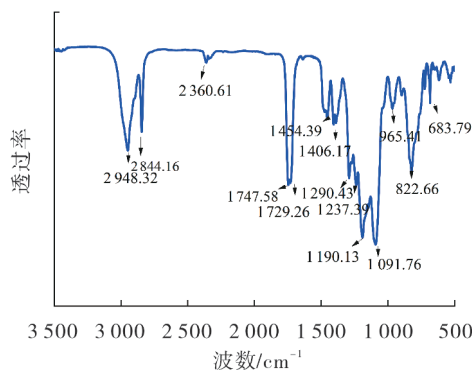


图 1 含氟功能固化剂的红外光谱表征

从图 1 可以看出,2 948.32 cm^{-1} 和 2 844.16 cm^{-1} 是—CH 伸缩振动峰,1 729.26 cm^{-1} 是丙烯酸类 —C=O 基伸缩振动峰,1 452.46 cm^{-1} 和 1 454.39 cm^{-1} 是聚合物支链上甲基的伸缩振动峰。1 406.17 cm^{-1} 是—C—O 基伸缩振动峰,1 290.43 cm^{-1} 是聚合物主链上丙烯酸酯基中—C—O—C—的伸缩振动峰。1 091.76 cm^{-1} 和 1 190.13 cm^{-1} 表明—C—O—C—(饱和) α -C 上有侧链, γ -甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷和含氟丙烯酸酯单体的酰氧基可能发生反应,且接枝有侧链。未检测明显的双键吸收振动峰,说明反应原料 γ -甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷和含氟丙烯酸酯单体的烯基团已经充分反应。

含氟功能固化剂的 NMR-¹H 和 NMR-¹⁹F 谱图如图 2~3 所示。

从图 2 可以看出,与氧原子或卤素相连的烷烃质子的氢谱在 3.9×10^{-6} 附近。其余各峰分别为 1.30×10^{-6} (SiCH₂CH₂)、 $(3.2 \sim 3.7) \times 10^{-6}$ (R₂CHO)、 4.34×10^{-6} (COOCH₂CF₂)、 $(1.0 \sim 1.29) \times 10^{-6}$ (CH(CH₂CH₃))(CH₂CH₂CH₂CH₃)。

从图 3 可以看出,含氟功能固化剂有氟谱峰出现。氟谱峰数目随着含氟侧链长度的增大而增加。含氟丙烯酸酯单体丙烯酸十二氟庚酯含氟链段较长,氟谱峰出峰分别在 $(-7.206 \sim -7.603) \times 10^{-5}$ 之间, $(-1.843 \sim -1.865) \times 10^{-4}$ 之间有氟谱峰出现,丙烯酸十二氟庚酯含氟链段较长,化学位移差别增大的原因是耦合环境比较复杂。

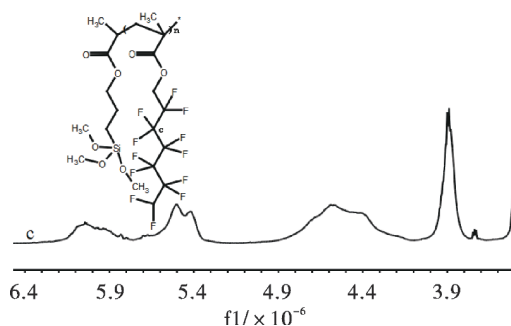


图 2 含氟功能固化剂的 NMR-¹H 谱图

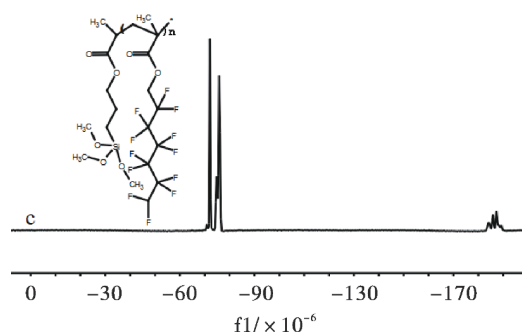


图 3 含氟功能固化剂的 NMR-¹⁹F 谱图

2.2 力学性能研究

羟基有机硅树脂作为基体树脂,含氟功能固化剂与二月桂酸二丁基锡共同实现树脂的交联固化,获得螺旋桨抗空泡腐蚀防污涂料(其中 G02、G03、G04 分别表示采用不同含氟单体制备的含氟功能固化剂),而传统污损脱附型防污涂料(简称 OR)采用正硅酸乙酯和二月桂酸二丁基锡的固化体系对羟基有机硅树脂进行交联固化。有机硅防污涂料中因 Si—O—Si 结构的存在,使涂料具有柔韧易变形的能力。研究表明,有机聚硅氧烷的低弹性模量有助于将附着的污损生物以剥离方式脱落,此种脱落方式所需能量最小,但另一方面也导致有机聚硅氧烷机械性能较差。螺旋桨抗空泡腐蚀防污涂料中引入含氟功能固化剂,可以在弹性模量保持较低的同时提高涂层力学性能。

本文研究了采用不同含氟单体获得不同氟含量的含氟功能固化剂对涂层试样拉伸强度、弹性模量及断裂伸长率的影响。如图 4 所示,引入含氟功能固化剂的螺旋桨抗空泡腐蚀防污涂料弹性模量普遍低于传统污损脱附型防污涂料。以 G02 为含氟单体时,弹性模量为 0.520 MPa,而传统污损脱附型防污涂料的弹性模量为 0.625 MPa,且涂层断裂强度高于传统污损脱附型防污涂料。随着单体中含氟侧链长度的增大,涂层试样的断裂伸长率逐步增加^[2]。当以 G04 为含氟单体时,螺旋桨抗空泡腐蚀防污涂料断裂伸长率相较于原配方涂层试样从 172.1%提升至 227.3%。综上所述,采用含

氟功能固化剂制备的螺旋桨抗空泡腐蚀防污涂料^[13]较传统污损脱附型防污涂料在弹性模量影响不大的前提下,在拉伸强度和断裂伸长率等力学性能方面均有不同程度的改善。

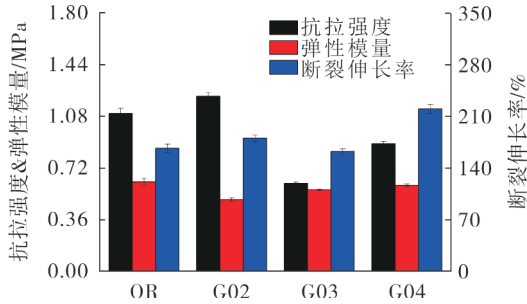


图4 含氟功能固化剂对防污涂层拉伸性能等的影响

2.3 表面形貌观察

螺旋桨抗空泡腐蚀防污涂料浸入海水,引起氟链段表面迁移^[10],并引发涂层表面结构出现重新构筑现象^[11],经过海水浸泡后涂层表面积比增加。表面积比是指涂层的实际表面积与投影面积之比,表面积比数值越大,说明涂层的粗糙度越大。

研究表明,采用不同氟单体获得的含氟功能固化剂固化形成的涂层表面积比会产生不同影响。如图5所示,含氟功能固化剂涂层在前3个月出现一个表面微观结构重新构筑的阶段,为期7个月的整个浸泡周期内,表面积比整体呈现先升高后趋于平稳的趋势。螺旋桨抗空泡腐蚀防污涂料(G02、G03、G04)在海水中浸泡1个月,表面积比均达到最高。其中以G03和G02为含氟功能固化剂获得螺旋桨抗空泡腐蚀防污涂料,升高较为明显,而G03的表面积比由1.123升高至1.520。传统污损脱附型防污涂料(OR)在浸入海水的1个月内,与螺旋桨抗空泡腐蚀防污涂料发生同样的表面结构重新构筑的现象,表面的粗糙度呈现变大的趋势,并且这种趋势一直持续到在海水中浸泡3个月。与传统涂层有较大差别的是,螺旋桨抗空泡腐蚀防污涂料在浸泡的第1个月内快速地实现微观表面的重新构

筑,实现粗糙度的最大化,在第2个月至第3个月出现微观表面粗糙度下降的调节。并在第3个月之后,基本维持较少的变化。以G04为例,浸泡3个月后,螺旋桨抗空泡腐蚀防污涂料表面积比下降幅度较小,由1.480降低至1.438,与浸泡1个月时相比,由1.183升高至1.384,发现3~7个月时,螺旋桨抗空泡腐蚀防污涂料变化幅度降低。浸泡3~7个月时,以G02为含氟单体的涂层试样表面积比,由1.438降至1.385,体现出持续下降趋势。以G03为含氟单体的涂层试样表面积比由1.367升高至1.458。以G04为含氟单体的涂层试样表面积比由1.330升高至1.426。传统污损脱附型防污涂料则持续保持表面积比不断升高的趋势,由1.384升高至1.398,变化趋势较小。

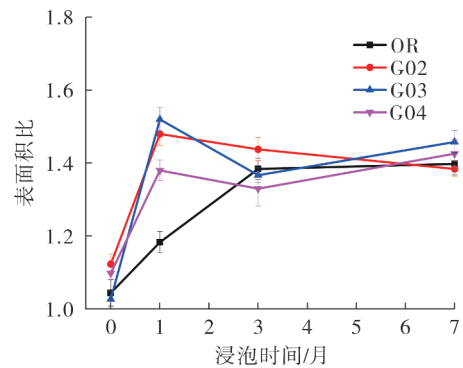


图5 含氟功能固化剂对螺旋桨抗空泡腐蚀防污涂料表面积比的影响

在7个月的海水浸泡过程中,比较传统污损脱附型防污涂料,含氟固化剂的螺旋桨抗空泡腐蚀防污涂料表面重构至基本稳定过程历时较短^[14],形成的涂层表面积比与传统污损脱附型防污涂料数值相当。

研究中,以螺旋桨抗空泡腐蚀防污涂料(G04)为代表,采用台阶仪分别拍摄了浸入海水之前和海水浸泡7个月后涂层的表面状态,如图6所示。

从图6可以看出,海水浸泡前,螺旋桨抗空泡腐蚀防污涂料表面均呈现平滑的表面,而海水浸泡7个月

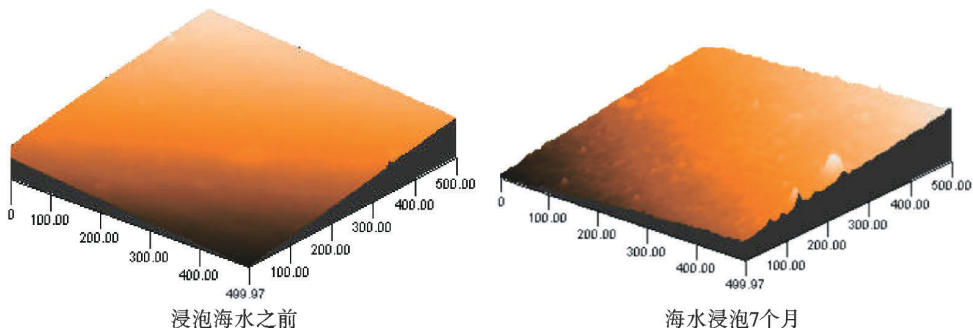


图6 螺旋桨抗空泡腐蚀防污涂料浸入海水前后表面粗糙度状态

后,螺旋桨抗空泡腐蚀防污涂料实现了表面微观形貌的重新构筑,粗糙度增加。出现的效果与螺旋桨抗空泡腐蚀防污涂料浸入海水前后表面积比变化趋势相似。

2.4 静态防污性能

在青岛中港海上试验站进行了螺旋桨抗空泡腐蚀防污涂料静态防污性能^[5]的考察,螺旋桨抗空泡腐蚀防污涂料静态实海挂板照片如图7所示。

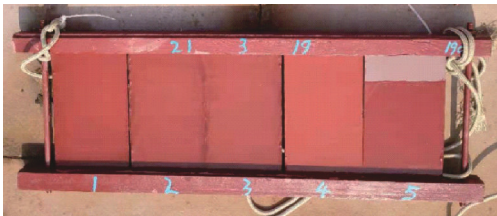


图7 螺旋桨抗空泡腐蚀防污涂料静态实海挂板照片

挂板时间为2021年3月19日,其中样板1、样板2和样板3分别为G02、G03、G04含氟功能固化剂形成的螺旋桨抗空泡腐蚀防污涂料,样板4为传统污损脱附型防污涂料,样板5为跨国公司对照产品。

图8为螺旋桨抗空泡腐蚀防污涂料静态实海挂板1年的检测照片,发现螺旋桨抗空泡腐蚀防污涂料均具有较好地抑制污损生物附着的效果,而传统防污涂料表面长有为数不多的藤壶和海藻,跨国公司产品长有大面积的海藻。



图8 螺旋桨抗空泡腐蚀防污涂料静态实海挂板1年照片

图9为螺旋桨抗空泡腐蚀防污涂料静态实海挂板2年的检测照片,发现螺旋桨抗空泡腐蚀防污涂料表面出现极少量淤泥,而传统防污涂料表面长有大面积的海藻,占据样板4/5的面积,跨国公司^[6]产品原有大面积的海藻冲刷掉,取而代之的是一部分生物黏膜,占据样板2/3的面积。



图9 螺旋桨抗空泡腐蚀防污涂料静态实海挂板2年照片

图10为螺旋桨抗空泡腐蚀防污涂料静态实海挂板3年的检测照片,发现螺旋桨抗空泡腐蚀防污涂料表面淤泥基本冲洗干净,而传统防污涂料表面大面积的海藻和海鞘基本占据整个样板,跨国公司产品重新附着大面积的海藻和海鞘,基本见不到样板原本的状态。从为期3年的静态实海挂板情况,我们可以看到采用含氟功能固化剂获得的螺旋桨抗空泡腐蚀防污涂料均能够提供优异的防止污损生物附着的性能。

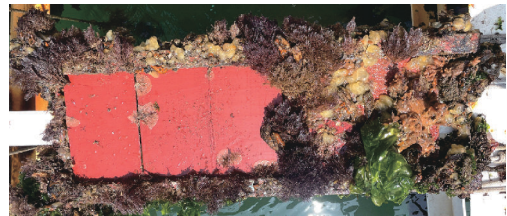


图10 螺旋桨抗空泡腐蚀防污涂料静态实海挂板3年照片

3 结语

本文采用含氟功能固化剂制备的螺旋桨抗空泡腐蚀防护涂料,对比传统污损脱附型防污涂料,力学性能更加优异。通过对比螺旋桨抗空泡腐蚀防污涂料和传统污损脱附型防污涂料浸入海水之后的表面积比和表面形貌,发现两类涂料在浸入海水之后,均实现了表面微观形貌的重新构筑,表面的粗糙度变大。经过3年的静态实海挂板,螺旋桨抗空泡腐蚀防污涂料对比传统污损脱附型防污涂料和跨国公司产品均具有更优异的防污效果。

参考文献:

- [1] CARLTON J S. Marine propellers and propulsion[M]. 4th ed. Oxford: Butterworth-Heinemann,2018:215-230.
- [2] YEBRA D M, KIHL S, DAM-JOHANSEN K. Antifouling technology—past, present and future steps towards efficient and environmentally friendly antifouling coatings [J].Progress in Organic Coatings,2004,50(2):75-104.
- [3] THOMAS K V, BROOKS S. The environmental fate and effects of antifouling paint biocides[J].Biofouling,2010,26(1): 73-88.
- [4] 船舶防污漆通用技术条件 GB/T 5370—2007 [S].
- [5] 塑料拉伸性能试验方法 GB/T 1040—1992[S].
- [6] ZHANG G, HU L F, SCHLENOFF J B. Corrosion-resistant coatings from polyelectrolyte multilayers [J].Langmuir,2014, 30(14):4016-4025.
- [7] IMO. Guidelines for the control and management of ships' biofouling[M].London: IMO Publishing,2011.

(下转第12页)