

新型环保海洋防污材料研究进展

叶章基^{1,2,3}, 陈珊珊³, 马春风¹, 吴建华^{2,3}, 张广照¹

(1.华南理工大学, 广州 510640; 2.海洋腐蚀与防护重点实验室, 福建 厦门 361101;
3.厦门双瑞船舶涂料有限公司, 福建 厦门 361101)

摘要: 简要论述了海洋防污材料的发展历史及其防污机理, 评述了新型环保高性能海洋防污材料的最新研究进展。自有机锡自抛光防污涂料被禁用后, 基于聚丙烯酸锌、聚丙烯酸铜和聚丙烯酸硅烷酯的无锡自抛光防污涂料得到了广泛应用。为进一步提升其防污性能和环保性能, 接枝防污官能团防污材料、生物降解高分子基防污材料、主链降解型自抛光防污材料、减阻型防污材料以及仿生防污材料成为当今的研究热点。介绍了席夫碱、草甘膦、苯并异噻唑啉酮等几种防污官能团的接枝方法及其防污效果, 指出这类方法可提高防污剂的利用率, 使防污剂释放更平稳, 但实用化还需解决防污剂接枝改性后防污能力下降以及合成工艺复杂等问题。重点介绍了生物降解高分子基防污材料, 特别是主链降解-侧链水解型防污材料的结构和合成方法。由于该类可降解/水解树脂具有良好的力学性能和水解可调控性, 所制备的防污涂料即使在静态下, 防污剂也释放平稳, 因此可用于开发新型主链降解型自抛光防污涂料, 以提高涂层的静态防污长效性, 具有良好的应用前景。还介绍了通过对高分子树脂改性等方法降低涂层水解后的表面粗糙度, 该类防污涂层具有良好的减阻性能。最后介绍了仿生防污材料的研究进展。

关键词: 海洋防污; 自抛光; 防污功能基团; 主链降解; 减阻; 仿生材料

中图分类号: TU56+1.6 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2017)12-0062-09

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2017.12.012

Development of Novel Environment-friendly Antifouling Materials

YE Zhang-ji^{1,2,3}, CHEN Shan-shan³, MA Chun-feng¹, WU Jian-hua^{2,3}, ZHANG Guang-zhao¹

(1. South China University of Technology, Guangzhou 510640, China; 2. Key Laboratory of Marine Corrosion and Protection, Xiamen 361101, China; 3. Xiamen Sunrui Ship Coating Co., Ltd, Xiamen 361101, China)

ABSTRACT: Development history and antifouling mechanisms of marine antifouling materials were briefly reviewed, and the latest research progress of novel environmental-friendly antifouling materials was presented. After tributyltin-containing self-polishing copolymer (SPC) coatings were prohibited, copper, zinc and silyl acrylate polymers-based coatings have been widely used. In order to further improve the antifouling properties and environmental protection performance, research is now

收稿日期: 2017-06-09; 修订日期: 2017-06-29

Received: 2017-06-09; Revised: 2017-06-29

基金项目: “十三五”国家海洋经济创新发展示范项目(16CZB023SF12); 海洋公益科研专项(201305016); 福建省海洋生物资源开发利用协同创新中心产学研基金(FJMBIO1504)

Fund: Supported by the "13th Five-year" Marine Economy Innovative Development Demonstrative Project of China (16CZB023SF12), the Public Science and Technology Research Funds Project of Ocean of China (201305016) and the Research Funds Project of Fujian Collaborative Innovation Center for Exploitation and Utilization of Marine Biological Resource (FJMBIO1504)

作者简介: 叶章基(1969—), 男, 博士, 主要研究方向为海洋防腐蚀防污涂层材料及评价方法。

Biography: YE Zhang-ji (1969—), Male, Doctor, Research focus: marine anticorrosive and antifouling coatings and performance test method.

通讯作者: 张广照(1966—), 男, 博士, 教授, 主要研究方向为海洋防污高分子材料, 聚合物混凝土和聚电解质。

Corresponding author: ZHANG Guang-zhao (1966—), Male, Doctor, Professor, Research focus: marine antifouling polymer materials, polymer concrete and polyelectrolytes.

focusing on grafted antifouling functional group materials, biodegradable macromolecule-based antifouling materials, main chain degradable self-polishing antifouling materials, anti-drag antifouling materials and biomimetic antifouling materials. Grafting methods and antifouling effects of several antifouling functional groups such as Schiff base, glyphosate and benzisothiazolinone were introduced. It was pointed out that such methods could improve utilization ratio of antifoulant and gain a steady release rate of antifoulant. However, such problems as reduced antifouling capacity due to grafting modification and complex synthesis process should be solved to apply such methods. Moreover, structure and synthesis methods of biodegradable macromolecule-based antifouling materials, especially main chain degradable and side chain hydrolysable were introduced emphatically. As these hydrolysable/degradable resins exhibited good mechanical properties and hydrolysis controlled performance, the anti-fouling coatings as-prepared could release antifoulant steadily even in static state. Therefore, the resins could be used to develop novel main chain degradable self-polishing antifouling coatings, so as to improve durability of the coatings in static state, the resins had good application prospects. Methods of reducing surface roughness of the antifouling coatings after hydrolysis such as macromolecule resin modification were introduced as well. Such anti-fouling coatings exhibited good anti-drag resistance. Finally, the progress of biomimetic antifouling materials was introduced.

KEY WORDS: marine antifouling; self-polishing; antifouling functional groups; main-chain degradation; drag reduction; biomimetic materials

海洋污损生物是一类附着在船舶等人造结构物上生长的生物物种,主要有藤壶、牡蛎、贻贝、海藻和海洋细菌等,对人造结构物危害巨大。以大型远洋船舶为例,一旦被污损生物附着,半年内的附着量即可达到 150 kg/m^2 , 水下约 4 万平方米的表面附着的污损物总量将达到 6 千吨^[1]。巨大的污损附着量不仅增加了船体自重,而且改变了船体的流线型结构,增大了船体的航行阻力,使燃油消耗大幅增加^[2]。此外,污损生物会导致舰船机动性能变差、螺旋桨推进效率降低、噪声增大、声纳受到干扰,迫使舰船提前进坞清理,花费巨额的维护维修费用,严重影响舰船的服役与战斗力。美国海军学院 Schultz M. P. 等人^[3]的研究表明,生物污损对 DDG-51 级驱逐舰造成的经济损失高达 5600 万美元/年(包括燃料、表面涂层清除、涂料、涂装等费用)。其中,燃料消耗增加造成的损失所占的比例最大,污损率达到 30% 时,燃油消耗会增加 10.3%, 每艘舰艇燃油费用增加约 115 万美元;污损率增至 70% 时,费用呈线性增加趋势。目前,防止污损生物附着的方法主要有机械清除法、电解海水法和涂装防污涂料法,其中涂装防污涂料是最便捷、应用最广泛的方法,因此,海洋防污材料成为国内外研究机构的研发热点,也是海洋军事强国重点发展的新材料。

1 防污材料的发展历史与作用机理

在木船作为主要航海工具的时代,人们主要采用沥青、焦油、砷化合物、铜板等作为防污材料^[4]。19 世纪中期铁船出现以后,由于铜会加速钢质船体的腐蚀,因此铜板包覆船体的防污技术逐渐被废止,但铜及其化合

物的防污作用被人们所认识,在这个基础上,人们将铜化合物添加到基料树脂中发明了防污涂料。

1.1 溶解型防污涂料

溶解型防污涂料是采用松香及其衍生物作为主体基料树脂,以氧化亚铜(Cu_2O)为防污剂,加上其他颜填料研磨制备而成。松香是天然的树脂酸,当松香微溶于弱碱性的海水时,填充在涂膜中的 Cu_2O 随之溶解,释放出来的 Cu^{2+} 起到了防污作用^[5],这类涂料被称为溶解型防污涂料。由于松香分子量小,性质较脆,所制备的涂膜的力学性能和耐水性能较差,因此需要加入一定量的不溶性树脂(如沥青和干性油)和增塑剂,以提高涂膜的力学性能和耐水性能。这类防污涂料实际应用时,防污剂初期渗出率往往很高,而后渗出率逐渐降低,涂膜的溶蚀速率不可控,防污期效较短,仅为 1~1.5 年。

1.2 接触型防污涂料

随着合成树脂工业的迅速发展,新型合成树脂(如氯化橡胶等)在船舶涂料中获得了广泛的应用。这类树脂具有优异的柔韧性、粘结性和耐水性,因此在防污涂料中也获得了应用。但是这类树脂制成的涂膜的耐水性优异,海水难以在涂膜中渗透,因此需要添加大量的 Cu_2O ,使 Cu_2O 颗粒在涂膜中能够相互接触。当涂膜表面接触海水时,表面的 Cu_2O 先溶解释放出 Cu^{2+} , Cu^{2+} 扩散到海水中起到防污作用,然后海水沿着已溶解防污剂留下的孔隙渗入到涂膜内部,并不断溶解内部的 Cu_2O ,形成蜂窝状的树脂骨架。高添加量的防污剂可确保防污剂溶解后所形成的通道通畅,涂层内部的防污剂可以沿着通道不断渗出,这

类涂料称为接触型防污涂料。但是,随着使用时间的推移,树脂骨架层(即释出层)不断增厚,通道不断增长,防污剂的释放速率逐渐降低,最后导致涂层表面的防污剂浓度达不到有效的防污浓度,从而失去防污效果,此时,残留在涂膜中的防污剂(至少占防污剂总添加量的 30%)得不到有效利用。这类防污涂层材料的防污期效为 2~3 年。

1.3 自抛光防污涂料

20 世纪 70 年代初期,三丁基锡化合物具有广谱和高效的防污作用为人们所认识,基于三丁基锡化合物的防污涂料也获得了应用。人们将三丁基锡通过酯键接枝到丙烯酸酯上,制备了丙烯酸锡酯聚合物,然后添加 Cu_2O 等防污剂,开发了有机锡自抛光(TBT-SPC)防污涂料^[4,6]。这类防污涂料在弱碱性

海水的作用下,基料树脂(丙烯酸锡酯)的酯键发生水解反应,释放出具有防污功能的三丁基锡(如图 1 所示),同时填充在涂膜中的 Cu_2O 也释放出 Cu^{2+} ,在涂膜表面形成有效的防污薄层。基料树脂水解后生成亲水性的羧基,增强了基料树脂的水溶性,在海水冲刷下,亲水性树脂溶于海水,露出新的涂层表面,这种作用被称为“自抛光”作用。丙烯酸锡酯聚合物水解缓慢且平稳,并且表层下未水解的丙烯酸锡酯聚合物具有优异的疏水性,能够阻碍海水渗透到涂层内部,因此,防污剂释放后,涂膜表面残留的释出层厚度维持在很低的水平,树脂水解和涂层自抛光作用确保了防污剂的平稳释放,提高了防污剂的利用率,而三丁基锡和 Cu^{2+} 的共同作用提高了防污的广谱性。这类涂层的防污期效可以达到 5 年,它曾占据了 70% 以上的防污涂层材料市场^[5]。

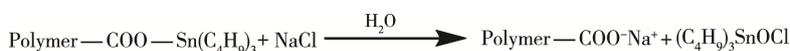


图 1 有机锡自抛光树脂的水解机理

Fig.1 Hydrolysis mechanism of tributyltin self-polishing copolymer

随着有机锡防污涂料的广泛使用,有机锡化合物对海洋生物的危害也逐渐显现。据报道^[7],法国 Arcachon 海湾的牡蛎养殖就曾因为有机锡化合物而遭受到毁灭性的打击,其主要原因是三丁基锡在牡蛎体内累积,导致牡蛎的器官病变与畸形。三丁基锡化合物稳定,在海洋环境中不易降解,会在生物体内累积并随着食物链发生转移,这会对海洋生态环境造成巨大的破坏,甚至可能危害人类健康。因此,发达国家陆续推出禁止使用有机锡防污涂料的环境保护法规。国际海事组织(IMO)经过多年努力^[8],于 2001 年 10 月通过了《国际管制船舶有害防污系统公约》(AFS 公约),公约要求自 2003 年 1 月 1 日起,所有船舶不得涂装含有 TBT(有机锡)的涂料;自 2008 年 1 月 1 日起,所有船舶外壳都不能使用 TBT 涂料,或者将原来含 TBT 防污漆的表面用新涂层封存。该

公约从 2008 年 9 月 17 日正式生效,成为强制性标准。

TBT-SPC 防污涂层材料被禁止使用之后,替代 TBT-SPC 防污涂层材料的技术成了研发热点。丙烯酸酯类共聚物具有良好的力学性能和耐水性能,研究者通过模仿聚丙烯酸锡酯的结构,采用铜、锌及硅等^[9-14]元素来代替锡元素,研制了侧链水解型聚丙烯酸铜、聚丙烯酸锌和聚丙烯酸硅烷酯树脂。由于接枝的铜、锌离子的防污能力远不及有机锡,而硅烷酯基团不具备防污能力,因此这类涂料需添加 Cu_2O ,并辅助高效有机防污剂,以保证防污的广谱性。该类树脂的自抛光机理与 TBT-SPC 类似,侧基的二价铜、锌或硅烷酯基与海水发生离子交换或水解作用(如图 2 所示),水解后带有羧酸侧基的主链在海水的溶解和冲刷下不断脱落,从而达到自抛光效果。这类防污涂层材料的防污期效可达 5 年,是目前国内外商船和舰船的主要防污涂层材料。

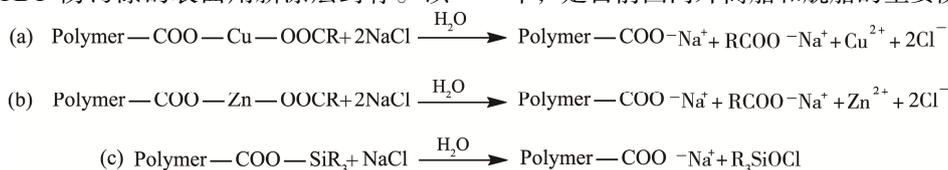


图 2 聚丙烯酸铜、聚丙烯酸锌及聚丙烯酸硅烷酯的水解机理

Fig.2 Hydrolysis mechanisms of (a) polyacrylic acid copper, (b) polyacrylic acid zinc and (c) silyl acrylate polymers

2 新型自抛光防污材料

2.1 含接枝防污剂防污材料

溶解型和接触型防污涂料都是将防污剂添加到涂层中,防污剂释放是通过“渗出扩散”的物理方式进行的,该过程往往会导致防污剂微小颗粒脱落,形成

局部防污剂暴释的现象,因此防污剂释放不平稳,利用率不高。若将防污剂接枝到树脂上,防污剂的释放则是通过“水解扩散”的化学方式进行,这能够避免局部防污剂暴释,有利于提高防污剂的利用率,从而提升防污涂层材料的防污性能。TBT-SPC 防污涂层就是一种成功应用的含接枝防污功能侧基的典型自抛光防污涂层。TBT-SPC 防污涂层被禁用后,含接枝

防污功能侧基的无锡自抛光防污涂层成为研究的热点。具有防污活性的杀菌基团有酚类、喹啉、咪唑、辣椒素等, 采用的接枝方法有酯键、酰胺键等接枝形式^[15]。中国海洋大学于良民等^[16]制备了一类接枝有机酸和辣椒素单体的功能性丙烯酸锌树脂, 浅海挂板试验表明, 以苯甲酸、对甲苯甲酸、间甲苯甲酸、环烷酸为有机酸, 悬挂辣椒素类似物结构单体的功能性丙烯酸锌树脂具有良好的物理性能和防污性能。专利 US5985012-A^[17]和专利 JP9255646-A^[18]通过乙烯基醛与伯胺反应生成具有防污性能的席夫碱, 再与丙烯酸酯类单体加成聚合得到接枝席夫碱的丙烯酸树脂。刘馨等^[19]将含有双键的单体与具有防污性能的 N-取代丙烯酰氧基甲基苯并异噻唑啉酮反应, 再与双酚 A 型环氧树脂开环反应, 得到含苯并异噻唑啉酮衍生物结构的丙烯酸接枝环氧树脂。

江学志等^[20-21]通过丙烯酰氯与草甘膦发生取代反应, 得到含有双键的草甘膦衍生物, 再与乙二醇脱水得到丙烯酰草甘膦羧乙酯, 然后与甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸丁酯等含有双键的单体加成聚合得到侧链接枝草甘膦的聚丙烯酸树脂。实验室污损生物抑制试验结果表明: 对照丙烯酸树脂, 侧链接枝草甘膦的聚丙烯酸树脂对藤壶金星幼体有明显的抑制作用, 其附着抑制率达到了 41%, 对新月菱形藻附着也表现出明显的抑制性, 附着抑制率最高可达 46.9%, 且随着草甘膦在单体中含量的增加, 其树脂涂层的抑藻性缓缓增强。

马红圳^[22]、谢志鹏^[23]等通过苯并异噻唑啉酮 (BIT) 与顺丁烯二酸酐反应, 在分子结构上引入羧基, 获得 4-BIT-4-酮-2-烯酸, 然后通过氢氧化锌将 4-BIT-4-酮-2-烯酸接枝到聚丙烯酸上, 获得了侧链接枝 BIT 的聚丙烯酸锌树脂。试验结果表明, BIT 接枝聚丙烯酸锌树脂对龙骨藻、小球藻、假交替单胞菌和创伤弧菌等具有优异的生物抑制性, 特别是对假交替单胞菌和创伤弧菌, 能够完全抑制这两种海洋细菌的生长。以该树脂为基料制备的防污涂层材料具有良好的实海防污性能。

MA J 等^[24]通过巯基-烯反应和缩合反应相结合, 将 N-2,4,6 三氯苯基马来酰亚胺 (TCPM) 引入生物降解聚氨酯中, 制备了一种侧链含防污官能团的主链可降解型聚氨酯材料。静态水解实验和酶促降解实验结果表明, TCPM 会随着聚氨酯的主链降解而释放出来, 同时, 该材料的水解和降解速率会随着 TCPM 含量的增加而降低, 这有利于提高降解防污材料的长效性和持久性。抗菌实验表明, PU-N_x 对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌的抗菌能力随着 TCPM 含量的增加而增强。海洋挂板实验表明: 由于生物降解产生的自更新表面以及有效的防污剂控释, 该材料具有很好的防污能力。

需要指出的是, 目前该类技术大多处于实验室研究阶段, 实用化还面临一些困难: 其一, 防污剂接枝前通常需要改性, 改性过程中往往导致防污剂的防污能力下降^[22]; 其二, 接枝通常需要多步反应, 工艺复杂, 工业化生产成本较高。因此, 高效的接枝防污剂和简单可行的接枝工艺路线仍然是未来的研究热点。

2.2 生物降解高分子基防污材料

自抛光防污涂层水解, 防污剂渗出后, 涂层表面没有防污作用的亲水性释出层在水流冲刷下可溶解在海水中, 从而将内部的防污涂层露出, 确保防污剂平稳渗出。释出层的清除依赖水流冲刷作用, 因此在航速较快的船舶上有很好的防污效果, 但是对于航速很低或停泊时间较长的船舶, 以及固定设施上应用的防污涂层, 由于水流冲刷作用很弱, 释出层难以顺利清除, 导致释出层累积, 防污效果难以达到在高航速船舶上使用效果。因此, 如何改善防污材料在静态环境下的防污效果是国内外的研究热点。

生物降解型防污涂料是向可在海水中降解/水解的高分子树脂基料中填充防污剂, 通过基料树脂的降解/水解, 将防污剂释放出来, 达到防污效果。生物降解型树脂在海水中可降解成亲水性小分子或小分子片段, 这些亲水性小分子或小分子片段很容易分散在海水中, 涂膜表面没有残留的树脂骨架层, 具有更好的表面更新性能。因此采用降解型防污材料在静态环境下具有更好的防污效果。常用的生物降解高分子材料有源自天然产物的聚-3-羟基丁酸酯 (盐)、壳聚糖、明胶等, 以及人工合成的聚酯类、聚酰胺类、聚氨基酸类等。

Yu^[25]在实验室研究了聚己内酯/聚羟基脂肪酸酯 (PCL/PHA) 共混物在酶作用下的降解行为, 但并未研究其防污性能。Fay 等^[26-28]报道 ε-己内酯 (CL) 与丙交酯 (LA) /戊内酯 (VL) /癸二酸 (SA) 的共聚物作为防污剂氧化亚铜的载体, 短期有一定的防污效果, 但他们并未展现相关海洋实验数据。叶章基等^[29]报道了采用二甘醇作引发剂, CL 为单体, 在催化剂的作用下开环聚合, 合成聚己内酯预聚物, 然后加入 LA 单体, 制备两端带羟基的己内酯/丙交酯嵌段共聚物 (PCL/LA) (如图 3 所示), 再采用异氰酸酯固化形成聚酯聚氨酯。文献中研究了这类树脂的力学性能、水解性能和防污性能。通过调节树脂中软段/硬段比例, 可以调节树脂的力学性能和水解性能。涂膜在弱碱性的天然海水中会缓慢降解, 释放出乳酸、甲酸和乙酸等小分子有机酸, 这些有机酸会改变藤壶幼体的生存环境, 抑制藤壶幼体在其表面的生长附着。当聚酯结构中两种单体含量相差较多时, 涂膜的结晶度较高, 降解速率较慢, 降解初期, 涂膜表面的有机酸数量较少, 随着降解的进行, 表面有机酸含量进一

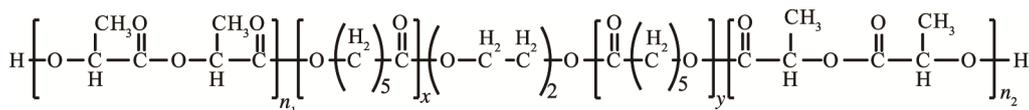


图3 己内酯/丙交酯共聚物结构
Fig.3 Structure of CL/LA copolymer

步增加,从而起到抑制藤壶幼体附着的效果。当聚酯结构中两种单体含量相当时,涂膜的结晶度较低,降解速率较快,降解初期涂膜表面生成大量有机酸,产生抑制生物附着的作用。

华南理工大学在生物降解高分子基防污材料方面做了系统研究。采用化学共聚方法制备了系列生物降解型聚氨酯,例如利用开环聚合,将乙交酯(GA)与CL共聚合成不同GA含量的双端羟基齐聚物,再将该齐聚物与异氰酸酯反应,制备了降解速率可调的聚氨酯^[30]。以聚己二酸乙二醇酯(PEA)等聚酯为软段合成主链可降解聚酯基聚氨酯,通过改变软段的种类和含量,可以调节聚氨酯的降解速率和防污剂释放速率,在一定条件下,防污剂释放速率保持恒定^[31]。采用物理共混方法制备了生物可降解聚己内酯(PCL)/粘土/环境友好防污剂复合体系^[32],粘土的加入改善了PCL的降解性能和力学性能,并且对防污剂的释放起到了控释作用。共混不同生物可降解高分子PCL和聚丁二酸丁二醇酯(PBS)^[33],并将共混物作为环境友好防污剂的载体,得到防污剂释放速率恒定、可控的防污体系。尤其是,华南理工大学还

发展了膦腈碱(*t*-BuP₄)催化环状单体和乙烯基单体的杂化共聚反应^[34-35],采用*t*-BuP₄成功催化了CL、LA等环状内酯和丙烯酸类酯(MMA、GMA等)的反应,通过引入乙烯基单体,改变聚酯的结晶性和亲/疏水性,从而调控聚酯的降解性能和力学性能,为生物降解高分子海洋防污材料的发展奠定基础。

2.3 主链降解型自抛光防污材料

传统的侧链水解型自抛光防污材料的主链不可降解,在静态环境下的防污效果不理想,而且主链不可降解会造成海洋环境污染。最近,华南理工大学在国际上首次制备了主链降解-侧链水解型聚氨酯(如图4所示)和主链降解-侧链水解型聚丙烯酸硅烷酯(如图5所示),有效地将侧基硅烷酯的水解性能和主链降解性能相结合,开发了一类新型的自抛光防污树脂。通过巯基-烯点击反应制备了侧链为聚丙烯酸硅烷酯^[36-37]、主链含聚酯可降解单元的聚氨酯,可以通过分子结构设计来调控这类聚合物的力学性能、水解性能和防污性能,其在浅海挂板试验中表现出优异的防污能力。采用自由基共聚法^[38],将MMA、2-亚

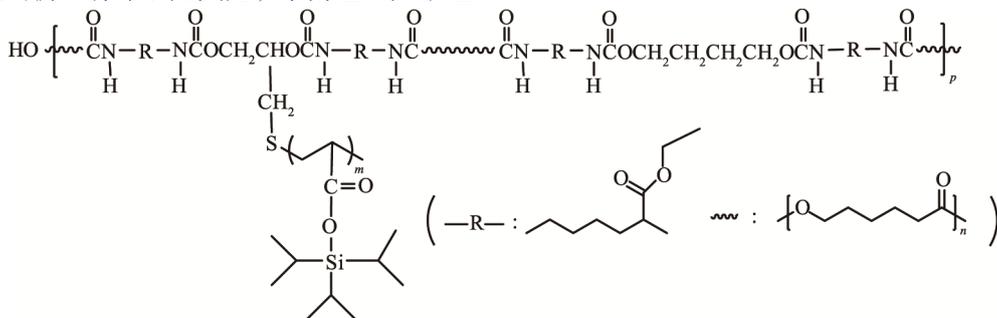


图4 主链降解-侧链水解型聚氨酯的结构
Fig.4 Structure of main chain degradable and side chain hydrolysable polyurethane

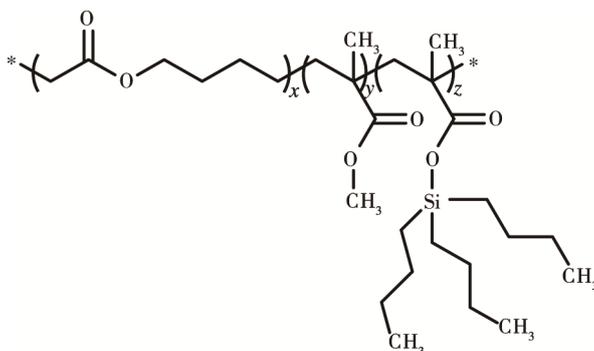


图5 主链降解-侧链水解型丙烯酸硅烷酯的结构
Fig.5 Structure of main chain degradable and side chain hydrolysable silyl acrylate copolymer

乙烯基-1,3-二氧杂环庚烷 (MDO) 和三丁基硅基甲基丙烯酸酯 (TBSM) 进行共聚, 在丙烯酸类聚合物主链中引入了可降解酯键, 通过调节 MDO 的含量可以改变主链中酯键的含量, 从而调控共聚物的降解速率和防污剂的释放速率, 并且防污剂释放速率稳定, 浅海挂板试验结果证实其防污性能优异。通过这类反应, 在传统的自抛光树脂主链上引入可降解的酯键, 使其在具备侧链水解性能的同时兼具主链降解性能, 从而提高了传统自抛光防污材料静态环境下的防污能力, 具有良好的应用前景。

2.4 减阻型防污材料

防污涂层在海水的浸泡下, 填充的防污剂渗出, 涂层表面会形成孔洞, 表面粗糙度增大。自抛光涂层水解后, 树脂主链有良好的亲水性, 且在水流冲刷下可溶解在水中, 这在一定程度上降低了涂层的表面粗糙度, 从而降低了涂层与水之间的摩擦阻力。谢志鹏等人^[39]采用甲基丙烯酸替代一部分丙烯酸, 两步法合成聚丙烯酸锌树脂, 然后加入细粒径的氧化亚铜制备防污涂层材料, 采用动态模拟试验机模拟了海水对涂层的冲刷作用, 并通过三维视频系统研究了水解前后涂层表面粗糙度的变化规律。试验结果表明, 引入甲基丙烯酸后, 防污涂膜在海水冲刷下, 表面粗糙度大幅降低。在中船重工第七〇二所空泡水筒中, 采用平板模型对减阻型自抛光防污涂层材料的阻力性能进行评价, 结果表明, 与广泛使用的国产防污涂层 (839) 相比, 减阻型自抛光防污涂层材料的减阻率随着水流冲刷速度的增大而增大, 平均减阻率大于 3% (如图 6 所示)。

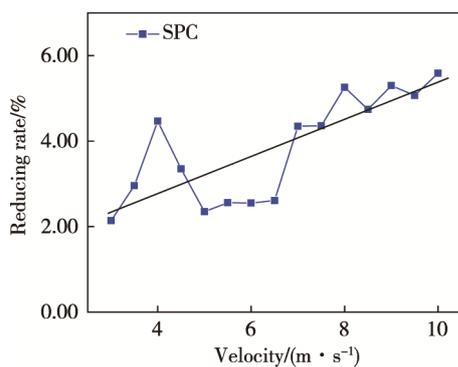


图 6 减阻型自抛光防污涂层材料减阻率

Fig.6 Drag reduction efficiency of anti-drag SPC coating

3 仿生型防污材料

前面论述的基于防污剂渗出的防污材料, 均存在防污剂在自然环境中释放的问题。随着环境保护日益得到重视, 如何从根本上解决防污材料的海洋环境污染问题, 成为国内外的研究难点和研究重点。最早的

尝试是开发低表面能防污涂层材料^[40-41], 其原理是利用低表面能材料不易粘附的特性, 采用有机硅或有机氟聚合物为树脂基料, 固化后的涂层具有很低的表面能, 海洋生物难以在涂层表面附着或附着不牢固, 在水流或外力作用下很容易脱落, 这类涂料被称为污损释放型防污涂层材料 (Fouling release coatings, FRCs), 已有商品化产品。但这类涂料成本高, 船厂施工要求苛刻, 应用过程中一旦出现破损, 破损处容易长污损生物, 难以修复^[42]。另外, 该类涂料并不能完全抑制污损生物在其表面生长, 尤其是生物粘膜, 而严重的生物粘膜也会极大地增加船舶航行的阻力^[2], 应用了该类防污涂层的船舶, 其停港时间需严格限制, 因此, 该类防污涂层材料一直未能得到广泛应用。

虽然这种基于表面能特性的不污染环境的污损释放型防污材料未得到广泛应用, 但材料学家并未终止对不污染环境的防污材料的探索, 主要探索的途径是开发仿生型防污材料。仿生防污材料的开发来源于对海洋世界的观察, 长期生活在海洋中的一些海洋生物的体表没有任何污损生物附着, 如鲨鱼、鲸、海绵、珊瑚等, 这种现象引起了材料学家的兴趣。通过研究这些海洋生物的防污机制, 为仿生防污材料的研究开发提供了思路和依据。目前主要有两个活跃的研究分支: 一是从生物体内提取具有防污功能的活性物质, 用于开发含防污活性物质的防污涂料, 源于自然而用于自然, 解决传统防污剂对海洋环境污染的问题; 二是通过设计具有特殊表面的材料, 模仿生物体表面特性, 使其具有防污功能。

3.1 天然防污剂

目前已报道从海洋微生物、海藻、海洋无脊椎动物 (珊瑚和海绵) 等海洋生物中提取出活性物质, 包括有机酸、萜类、酚类、吡啶类等^[43]。香港科技大学钱培元教授^[44]已经分离鉴定了 50 多种由细菌、真菌产生的防污活性物质。厦门大学柯才焕教授等^[45-46]从海绵、珊瑚、红树植物角果木等筛选出天然防污活性物质 20 余种。此外陆生植物 (桉树、辣椒等) 也是人们研究的重点。洛阳船舶材料研究所^[47]从中药提取出的丹皮酚也具有较好的防污效果。此外蛋白质 (例如酶) 作为防污活性物质也有研究报道^[48-49], 如蛋白质降解酶 (丝氨酸蛋白酶) 可通过溶解污损生物分泌的粘附剂^[50-51]有效地减少污损生物附着。

然而, 天然防污活性物质的应用面临着挑战^[52]。一是, 天然防污活性物质在生物体内的含量少, 提取工艺复杂; 二是, 天然防污活性物质的防污活性难以长久保持, 稳定性和广谱性差, 难以实现工业化生产和推广应用。因此, 在天然活性物质的基础上, 通过化学改性, 进一步提高防污活性物质的稳定性和广谱

性,寻求工业合成路径,是将生物防污剂推广应用的主要途径。目前,采用这种途径实现商品化的绿色防污剂有 2-(对-氯苯基)-3-氰基-4-溴基-5-三氟甲基-吡咯 (ECONEA) 和 4,5-二氯-2-辛基-4-异噻唑啉酮 (DCOIT)。香港科技大学钱培元教授^[53]课题组通过对海洋链霉菌代谢物的化学结构改造,开发了丁烯酸内酯类防污剂 (Butenolide)。张金伟等^[47]通过对中药提取物丹皮酚的结构改性,制备了防污活性远大于铜离子的产物,并实现了人工合成。

3.2 仿生微结构防污材料

通过对海洋动物(海豚、鲨鱼等)表皮形态和特性的研究,科学家发现其微观表面呈现微纳米规则的突起结构,这不仅可以防止海洋生物附着,而且具有很好的减阻性能。模仿和制备这种微结构表面,使污损生物不易在材料表面附着或者附着不牢,可达到防污的效果^[54]。美国华盛顿大学化学教授 Karen L. Wooley 博士^[55]开发了一种由超支链氟化聚合物和线性聚乙烯乙二醇构成、微观上呈现纳米尺寸的亲/疏水相间结构,该结构具有良好的防污性能。他们从微结构的形状、尺寸、间距等表现几何特征,去解释微结构的防污作用机理,提出了附着点数理论,即可供污损生物附着的点数越少,污损生物就越难附着,防污微结构的间距要小于污损生物体长等结论。张金伟等^[47]制备了具有不同结构特征的材料,其表面具有不同的物理和化学特性,研究了这些特性对硅藻、石莼孢子等污损生物附着的影响。并从结构特征形态、几何尺寸等角度提出了 TPW 参数,该参数涵盖了微结构的高度、间距、周长面积比、凸起部分所占比例等,可用于预测材料表面对硅藻附着的抑制率。例如,在材料表面化学接枝双离子特性分子,随着接枝分子链段长度的增加,生物静态附着的数量减少,脱除率增大,表现出更好的防污效果。

除了模仿微纳米结构材料之外,超疏水及超亲水和亲疏水表面^[56-58]、功能聚合物刷^[59]、离子聚合物^[60]和水凝胶^[61]等也均有大量的研究报道,这表明该领域的研究十分活跃,但是,这类材料的实用化还鲜有报道。

4 展望

自从国际海事组织(IMO)通过了“国际管制船舶有害防污系统公约”以来,国际海事组织围绕着航海安全和环境保护开展了一系列工作。在 2013 年 1 月 1 日生效的 MARPOL 公约附则 VI 修正案“防止船舶造成大气污染公约”中,对船舶航行能效做了进一步的约束,以降低二氧化碳等温室气体的排放。防污涂层材料技术对航运业的碳排放具有重要作用,其经

济意义和社会效益不言而喻。随着开发海洋的经济活动迅猛发展,我国海洋经济总量在持续增大,航运业、渔业、海上采油、滨海核电、热电等工业领域对防污涂层材料的需求越来越旺盛,这极大地推动了防污涂层新技术的开发和转化。从应用和转化的角度出发,新研发的防污涂层材料应具备以下几个特点:

1) 环保。满足国际上和各国日趋严格的环境保护法规,特别指出的是“国际管制船舶有害防污系统公约”是一个开放的公约,如果已有证据证明现用的防污材料存在环境风险,不能满足环境风险的评估要求,则会被列入禁用名单。

2) 长效防污。大型舰船和不可进坞维修的船舶都有长效防污的需求,最具代表性的是美国海军系统司令部 2000 年开始的一项防污涂层材料发展计划^[42],其目标是将防污期效延长到 12 年,满足 12 年坞修期要求。

3) 品种系列化。由于装备所处的海洋环境复杂,装备基材和应用工况条件各异,单一防污技术或单一的防污材料品种难以满足实际使用需求。综合国内外防污新技术的发展,生物降解高分子自抛光防污材料、减阻型防污材料和基于天然防污剂的仿生防污材料等新型防污技术具有广阔的市场应用前景。

参考文献:

- [1] COLOGER C P. Fouling Control of Navy Surface Ships—1990[J]. *Naval Engineers Journal*, 1991, 103(3): 118-125.
- [2] SCHULTZ M P. Effects of Coating Roughness and Biofouling on Ship Resistance and Powering[J]. *Biofouling*, 2007, 23(5-6): 331-341.
- [3] SCHULTZ M P, BENDICK J A, HOLM E R, et al. Economic Impact of Biofouling on a Naval Surface Ship[J]. *Biofouling*, 2011, 27(1): 87-98.
- [4] YEBRA D M, KIIL 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: 75-104.
- [5] YEBRA D M, KILL S, JOHANSEN K D, et al. Reaction Rate Estimation of Controlled-release Antifouling Paint Binders: Rosin-based Systems[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2005, 53: 256-275.
- [6] HELLIO C, YEBRA D M. Advances in Marine Antifouling Coatings and Technologies[M]. Cambridge: Woodhead Publishing, 2009.
- [7] AIZIEU C L, SANJUAN J, DELTREIL J P, et al. Tin Contamination in Arcachon Bay: Effects on Oyster Shell Anomalies[J]. *Marine Pollution Bulletin*, 1986, 17(11): 494-498.
- [8] HUNTER J E, ANDERSON C D. Antifouling Paints and the Environment[J]. *Asia Pacific Shipping*, 2000(10): 6-13.
- [9] OMAE I. Organotin Antifouling Paints and Their Alternatives[J]. *Applied Organometallic Chemistry*, 2003,

- 17(2): 81-105.
- [10] OMAE I. General Aspects of Tin-free Antifouling Paints[J]. *Chemical Review*, 2003, 103(9): 3431-3448.
- [11] YONEHARA Y, YAMASHITA H, KAWAMURA C, et al. A New Antifouling Paint Based on a Zinc Acrylate Copolymer[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2001, 42: 150-158.
- [12] GITLITZ M H, LEINER H H. Antifouling Paint for Protecting Marine Surfaces—Contg Toxicant and Hydrolysable Organo:silyl Acrylate: United States, US4593055-A[P]. 1986-06-03.
- [13] 张寒露, 曹京宜, 李亮, 等. 聚氨酯涂层在三亚室外自然曝晒与氙灯老化腐蚀环境中的失效行为[J]. *装备环境工程*, 2016(2): 58-62.
ZHANG Han-lu, CAO Jing-yi, LI Liang, et al. Failure Behaviors of Polyurethane Coatings in Xenon Lamp Aging Exposure and Sanya Outdoor Exposure Experiments[J]. *Equipment Environmental Engineering*, 2016(2): 58-62.
- [14] ITOH M, FUKUDA S, KAWAKAMI Y, et al. Coating Composition Preventing Attachment of Marine Organisms to Undersea Objects E. G. Ship Hulls—Contains Rosin, Organo: silyl Ester Containing Polymer, and Antifoulant: United States, EP802243-A2[P]. 1997-10-22.
- [15] 赵金榜. 无锡防污涂层材料的现状和发展(II)[J]. *现代涂料与涂装*, 2005(3): 36-39.
ZHAO Jin-bang. Current Situation and Development of Tin-free Antifouling Paint(II)[J]. *Modern Paint and Finishing*, 2005(3): 36-39.
- [16] 于良民, 徐焕志. 一种酰胺衍生物共聚物的制备方法及应用: 中国, 03111823.2[P]. 2003-01-10.
YU Liang-min, XU Huan-zhi. Preparation and Application of an Amide Derivative Copolymer: China, 03111823.2[P]. 2003-01-10.
- [17] NAKAMURA I, YAMAMORI N. Vehicle Resin for Self-levelling Anti-fouling Paint—Comprising Vinyl! Polymer with Carbonyl in Pendant Gps. Condensed with Prim. Amine Released by Hydrolysis to Exhibit Antifoulant Effect: United States, US5985012-A[P]. 1999-11-16.
- [18] NAKAMURA I, YAMAMORI N. Vinyl Monomer Having Azomethine Structure is Useful as Vehicle Resin for Anti-fouling Paints: Japan, JP9255646-A[P]. 1997-09-30.
- [19] 刘馨, 张晓东, 姜伟. 一种含苯异噻唑啉酮结构的丙烯酸酯接枝环氧树脂及其制备方法: 中国, 201310021614.3[P]. 2003-01-05.
LIU Xin, ZHANG Xiao-dong, JIANG Wei. An Epoxy Resin Grafted with Acrylate Containing Benzene Isothiazolinone and Its Preparation Method: China, 201310021614.3[P]. 2003-01-05.
- [20] 江学志, 黄从树, 黄志雄, 等. 草甘膦丙烯酸树脂的合成及其对微生物的抑制毒性研究[J]. *涂料工业*, 2012, 42(3): 55-58.
JIANG Xue-zhi, HUANG Cong-shu, HUANG Zhi-xiong, et al. Study on Synthesis of Glyphosate-Acrylate Resin and Its Inhibition Toxicity on Microbes[J]. *Paint & Coatings Industry*, 2012, 42(3): 55-58.
- [21] 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.
- JIANG Xue-zhi. The Synthesis of Glyphosate Acrylic Resin and Their Antifouling Properties[D]. Wuhan: Wuhan University of Technology, 2012.
- [22] 马红圳, 谢志鹏, 秦岩, 等. 苯并异噻唑啉酮接枝丙烯酸锌树脂的合成及抑菌性能研究[J]. *材料开发与应用*, 2015, 30(3): 12-16.
MA Hong-zhen, XIE Zhi-peng, QIN Yan, et al. Synthesis of Benzisothiazolinone Grafted Acrylate Zinc Resin and Its Antibacterial Activity[J]. *Development and Application of Materials*, 2015, 30(3): 12-16.
- [23] 谢志鹏, 马红圳, 王晶晶, 等. 一种由改性苯并异噻唑啉酮接枝制备丙烯酸锌树脂的方法: 中国, 201510084390.X[P]. 2015-02-16.
XIE Zhi-peng, MA Hong-zhen, WANG Jing-jing, et al. A Method for Preparing Zinc Acrylate Resin Grafted with Modified Benzisothiazolinone: China, 201510084390.X[P]. 2015-02-16.
- [24] MA J, MA C, YANG Y, et al. Biodegradable Polyurethane Carrying Antifoulants for Inhibition of Marine Biofouling[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2014, 53(32): 12753-12759.
- [25] YU J. Biodegradation-based Polymer Surface Erosion and Surface Renewal for Foul-release at Low Ship Speeds[J]. *Biofouling*, 2003, 19(S1): 83-90.
- [26] FAY F, LINOSSIER I, PERON J J, et al. Antifouling Activity of Marine Paints: Study of Erosion[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2007, 60(3): 194-206.
- [27] FAY F, RENARD E, LANGLOIS V, et al. Development of Poly(ϵ -caprolactone-co-l-lactide) and Poly(ϵ -caprolactone-co- δ -valerolactone) as New Degradable Binder Used for Antifouling Paint[J]. *European Polymer Journal*, 2007, 43(11): 4800-4813.
- [28] FAY F, LINOSSIER I, LANGLOIS V, et al. Degradation and Controlled Release Behavior of ϵ -caprolactone Copolymers in Biodegradable Antifouling Coatings[J]. *Biomacromolecules*, 2006, 7(3): 851-857.
- [29] 叶章基, 王晶晶, 蔺存国, 等. 舰船高性能防腐蚀防污涂料研究进展[J]. *中国材料进展*, 2014, 33(7): 418-425.
YE Zhang-ji, WANG Jing-jing, LIN Cun-guo, et al. Research Progress of High Performance Anticorrosive and Antifouling Warship Coatings[J]. *Materials China*, 2014, 33(7): 418-425.
- [30] MA C, XU L, XU W, et al. Degradable Polyurethane for Marine Anti-biofouling[J]. *Journal of Materials Chemistry B*, 2013, 1(24): 3099-3106.
- [31] CHEN S, MA C, ZHANG G. Biodegradable Polymer as Controlled Release System of Organic Antifoulant to Prevent Marine Biofouling[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2017, 104: 58-63.
- [32] YAO J, CHEN S, MA C, et al. Marine Anti-biofouling System with Poly(ϵ -caprolactone)/Clay Composite as Carrier of Organic Antifoulant[J]. *Journal of Materials Chemistry B*, 2014, 2: 5100-5106.
- [33] CHEN S, MA C, ZHANG G. Biodegradable Polymers for Marine Antibiofouling: Poly(ϵ -caprolactone)/ Poly (butylene succinate) Blend as Controlled Release System of Organic Antifoulant[J]. *Polymer*, 2016, 90: 215-221.
- [34] YANG H, XU J, PISPAS S, et al. Hybrid Copolymerization of ϵ -caprolactone and Methylmethacrylate[J].

- Macromolecules, 2012, 45(8): 3312-3317.
- [35] YANG H, XU J, PISPAS S, et al. One-step Synthesis of Hyperbranched Biodegradable Polymer[J]. RSC Advances, 2013, 3(19): 6853-6858.
- [36] XU W, MA C, MA J, et al. Marine Biofouling Resistance of Polyurethane with Biodegradation and Hydrolyzation[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2014, 6: 4017-4024.
- [37] MA C, XU W, PAN J, et al. Degradable Polymers for Marine Antibiofouling: Optimizing Structure to Improve Performance[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2016, 55: 11495-11501.
- [38] ZHOU X, XIE Q, MA C, et al. Inhibition of Marine Biofouling by Use of Degradable and Hydrolyzable Silyl Acrylate Copolymer[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2015, 54(39): 9559-9565.
- [39] 谢志鹏, 王晶晶, 叶章基, 等. 一种水解型丙烯酸锌自抛光防污涂料及其制备方法: 中国, 20151-0020574.X[P]. 2015-01-16.
XIE Zhi-peng, WANG Jing-jing, YE Zhang-ji, et al. A Self-polishing Antifouling Coating Based on Hydrolysable Zinc Acrylate Resin and Its Preparation Method: China, 201510020574.X[P]. 2015-01-16.
- [40] 陈立军, 张心亚, 陈焕钦. 环保型防污涂层材料研究进展[J]. 化工新型材料, 2005, 33(7): 43-46.
CHEN Li-jun, ZHANG Xin-ya, CHEN Huan-qin. The Advance in the Environmentally Friendly Antifouling Coating[J]. New Chemical Materials, 2005, 33(7): 43-46.
- [41] LEJARS M, MARGAILLAN A, BRESSY C. Fouling Release Coatings: A Nontoxic Alternative to Biocidal Antifouling Coating[J]. Chemical Reviews, 2012, 112(8): 4347-4390.
- [42] INGLE M. Naval Sea Systems Command Antifouling Program[C]//National Paints & Coatings Association Meeting. Washington: Naval Sea Systems Command, 2002.
- [43] QIAN P Y, XU Y, FUSEYANI N. Natural Products as Antifouling Compounds: Recent Progress and Future Perspectives[J]. Biofouling, 2010, 26(2): 223-234.
- [44] QIAN P, LI Z, XU Y, et al. Mini-review: Marine Natural Products and Their Synthetic Analogs as Antifouling Compounds: 2009-2014[J]. Biofouling, 2015, 31(1): 101-122.
- [45] FENG D Q, QIU Y, WANG W, et al. Antifouling Activities of Hymenialdisine and Debromohymenialdisine from the Sponge Axinella Sp.[J]. International Biodegradation & Biodegradation, 2013, 85: 359-364.
- [46] HE J, QI J F, FENG D Q, et al. Embryonic and Larval Development of Mytilopsis Salliei(Recluz, 1849) (Bivalvia: Dreissenidae)[J]. Journal of Molluscan Studies, 2015, 85: 23-30.
- [47] 张金伟, 郑纪勇, 王力, 等. 仿生防污材料的研究进展[J]. 中国材料进展, 2014, 33(2): 86-94.
ZHANG Jin-wei, ZHENG Ji-yong, WANG Li, et al. Progress and Prospect of Antifouling Materials Based on Biomimetic Technology[J]. Materials China, 2014, 33(2): 86-94.
- [48] OLSEN S M, PEDERSEN L T, LAURSEN M H, et al. Enzyme-based Antifouling Coatings: A Review[J]. Biofouling, 2007, 23(5): 369-383.
- [49] MESSERSMITH P B, TEXTOR M. Nanomaterials-enzymes on Nanotubes Thwart Fouling[J]. Nature Nanotechnology, 2007, 2(3): 138-139.
- [50] ALDRED N, PHANG I Y, CONLAN S L, et al. The Effects of a Serine Protease, Alcalase(R), on the Adhesives of Barnacle Cyprids(Balanus Amphitrite)[J]. Biofouling, 2008, 24(2): 97-107.
- [51] PETTITT M E, HENRY S L, CALLOW M E, et al. Activity of Commercial Enzymes on Settlement and Adhesion of Cypris Larvae of the Barnacle Balanus Amphitrite, Spores of the Green Alga Ulva Linza, and the Diatom Navicula Perminuta[J]. Biofouling, 2004, 20(6): 299-311.
- [52] TASSO M, PETTITT M E, CORDEIRO A L, et al. Antifouling Potential of Subtilisin a Immobilized onto Maleic Anhydride Copolymer Thin Films[J]. Biofouling, 2009, 25(6): 505-516.
- [53] 马春风, 刘光明, 张广照. 环境友好海洋防污体系的研究进展[J]. 大学化学, 2016, 31(2): 1-5.
MA Chun-feng, LIU Guang-ming, ZHANG Guang-zhao. Progress in the Development of Environmentally Friendly Marine Anti-biofouling Systems[J]. University Chemistry, 2016, 31(2): 1-5.
- [54] BRZOWSKA A M, PARRA-VELANDIA F J, QUINTANA R, et al. Biomimicking Micropatterned Surfaces and Their Effect on Marine Biofouling[J]. Langmuir, 2014, 30: 9165-9175.
- [55] GUDIPATI C S, GREENLIEF C M, JOHNSON J A, et al. Hyperbranched Fluoropolymer and Linear Poly (ethylene glycol) Based Amphiphilic Crosslinked Networks as Efficient Antifouling Coatings: An Insight into the Surface Compositions, Topographies, and Morphologies[J]. Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 2004, 42(24): 6193-6208.
- [56] JIANG S, CAO Z. Ultralow-fouling, Functionalizable, and Hydrolyzable Zwitterionic Materials and Their Derivatives for Biological Applications[J]. Advanced Materials, 2010, 22(9): 920-932.
- [57] FERRARI M, BENEDETTI A. Superhydrophobic Surfaces for Applications in Seawater[J]. Advances in Colloid and Interface Science, 2015, 222: 291-304.
- [58] GUDIPATI C S, GREENLIEF C M, JOHNSON J A, et al. Hyperbranched Fluoropolymer and Linear Poly (Ethylene Glycol) Based Amphiphilic Crosslinked Networks as Efficient Antifouling Coatings: An Insight into the Surface Compositions, Topographies, and Morphologies[J]. Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 2004, 42(24): 6193-6208.
- [59] YANG W J, NEOH K G, KANG E T, et al. Polymer Brush Coatings for Combating Marine Biofouling[J]. Progress in Polymer Science, 2014, 39(5): 1017-1042.
- [60] BODKHE R B, STAFSLIEN S J, DANIELS J, et al. Zwitterionic Siloxane-Polyurethane Fouling Release Coatings[J]. Progress in Organic Coatings, 2015, 78: 369-380.
- [61] XIE L, HONG F, HE C, et al. Coatings with a Self-generating Hydrogel Surface for Antifouling[J]. Polymer, 2011, 52(17): 3738-3744.