

doi: 10.11933/j.issn.1007-9289.20181130002

天然产物基无铜自抛光防污涂料的制备与性能

潘健森, 谢庆宜, 马春风, 张广照

(华南理工大学 材料科学与工程学院, 广州 510640)

摘要: 随着人们环保意识的增强和环保法规的日益严格, 不含重金属防污剂的环境友好防污涂料成为目前研究的热点。文中通过室内的接触角、水解失重和吸水率跟踪测试, 研究了3种主链降解型聚丙烯酸锌树脂的表面润湿性能和自抛光性能; 并将其与天然产物防污剂 (Butenolide) 复配制备了天然产物基无铜自抛光防污涂料, 通过防污剂释放率测试和浅海浸泡试验对防污剂的释放行为和实海防污能力进行了研究。结果表明: 主链降解型聚丙烯酸锌树脂 H100Z 具有优异的自抛光性能 (质量损失可达 $8.4 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$) 和较低的溶胀程度 (吸水率仅为 12.3%), 可作为 Butenolide 的载体, 实现对其可控、稳定和持续的释放, 该防污涂料在南海海域 (深圳) 和东海海域 (厦门) 浸泡 3 个月后均展现出优异的防污效果。

关键词: 海洋防污; 主链可降解; 聚丙烯酸锌; 自抛光共聚物; 天然防污剂; 生态友好

中图分类号: TQ631.2; TQ637.2

文献标志码: A

文章编号: 1007-9289(2019)04-0109-06

Preparation and Performance of Natural Product-based Copper-free Self-polishing Marine Antifouling Coatings

PAN Jiansen, XIE Qingyi, MA Chunfeng, ZHANG Guangzhao

(Faculty of Materials Science and Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

Abstract: Due to the environmental concern about traditional antifouling coatings, developing eco-friendly antifouling coatings without heavy-metal antifoulants has become the focus of current research. The surface wettability and self-polishing property of three main-chain degradable poly (zinc acrylate) copolymers were investigated by water contact angle, hydrolytic degradation and water absorption tests. The copolymers were mixed with butenolide to prepare natural product-based copper-free self-polishing marine antifouling coatings. The release behavior of butenolide and the antifouling performance of this system were evaluated by release rate and marine field tests. Results show that H100Z has excellent self-polishing property (mass loss up to $8.4 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$) and low degree of swelling (water absorption of only 12.3%). In particular, it can serve as the carrier and controlled release system of environmentally friendly antifoulant, where the butenolide can be released in a controlled, steady and continuous manner. This system exhibits excellent antifouling ability after immersion in South China Sea (Shenzhen) and East China Sea (Xiamen) for 3 months.

Keywords: marine antifouling; main-chain degradable; poly (zinc acrylate); self-polishing copolymers; natural antifoulant; eco-friendly

收稿日期: 2019-01-30; 修回日期: 2019-05-22

通信作者: 马春风 (1983—), 男 (汉), 教授, 博士; 研究方向: 高性能海洋防护材料; E-mail: msmcf@scut.edu.cn

基金项目: 国家自然科学基金 (51673074, 51573061)

Fund: Supported by National Natural Science Foundation of China (51673074, 51573061)

引用格式: 潘健森, 谢庆宜, 马春风, 等. 天然产物基无铜自抛光防污涂料的制备与性能[J]. 中国表面工程, 2019, 32(4): 109-114.

PAN J S, XIE Q Y, MA C F, et al. Preparation and performance of natural product-based copper-free self-polishing marine antifouling coatings[J]. China Surface Engineering, 2019, 32(4): 109-114.

0 引言

在开发海洋资源和捍卫领海主权的进程中,海洋装备和工程设施不可避免地遭受海洋生物污损的困扰。海洋微生物、动物和植物在海洋设施表面吸附、生长和繁殖形成的生物垢,会造成巨大的经济损失与安全隐患^[1]。

目前防治海洋生物污损的主要方法有机械清洗法、电化学法和涂装防污涂料。其中,以涂装防污涂料最为经济、方便和有效。传统的防污涂料通过释放铜、锡、铅等重金属毒料实现防污。2008 年,防污效果优异的有机锡基防污涂料因严重破坏海洋生态环境而被全球范围内禁用^[2-4]。目前,广泛使用的是含氧化亚铜的防污涂料。尽管当前氧化亚铜尚允许使用,但铜离子在海生物体内也会积累并对海洋生态产生不良影响。此外,含铜防污涂料由于电化学腐蚀无法满足于铝合金基体(如铝壳船)的防污需求^[5]。因此研究开发高效无铜防污涂料具有重要的环境和经济意义。

当前无铜防污涂料的研究主要聚焦在寻找环境友好且广谱高效的天然防污剂上,它们释放到海水后能在较短时间内分解为无毒的小分子,不在生物体内积累。例如从褐藻中提取的多酚类化合物,从喜树中提取得到的喜树碱,从生姜中得到的姜烯酚和从夹竹桃中提取的卡多内酯均表现出较高的防污活性^[6-9],但此类天然产物防污剂在生物体内含量较低且提取工艺复杂,还面临着如何解决与基体树脂相容性差和如何保持稳定可控释放的问题,离商业化应用还有一段距离。

文中通过高分子树脂的筛选及其与天然防污剂的复配,制备了 3 种新型无铜自抛光防污涂料,结合室内实验以及浅海浸泡试验评价了它们的自抛光性能及防污效果。防污剂选用的是天然产物基防污剂 5-辛基-2-呋喃酮(Butenolide)。该防污剂具有合成工艺简单、抗污活性高、在海洋环境中能快速降解等优势,其防污机理是通过阻断污损生物附着相关信号和代谢通路实现防污,对非靶向海生物毒性小,有利于进一步降低防污涂料体系对海洋生态的影响^[10-11]。高性能高分子树脂复配环境友好高效天然防污剂体系的研究,对研制开发无环境积累风险和防污效果优异的天然产物基海洋防污涂料具有重要的理论和实用价值。

1 试验方法

1.1 原料

主链降解型聚丙烯酸锌自抛光树脂(H100Z、H150Z、H200Z,深圳海巍新材料科技有限公司)、聚甲基丙烯酸甲酯树脂(自制)、5-辛基-2-呋喃酮(丁烯酸内酯 Butenolide,定制)、二甲苯等。

1.2 涂层的制备

将 3 种主链降解型聚丙烯酸锌自抛光树脂和自制的聚甲基丙烯酸甲酯分别溶解在二甲苯中,配成 30% (w/v) 的溶液,然后均匀涂覆在不同尺寸的环氧板上,待溶剂充分挥发干后得到静态接触角测试及水解失重和吸水率测试所需涂层(尺寸分别为 75 mm×25 mm 和 20 mm×20 mm);防污剂释放率测试及浅海浸泡试验所需涂层通过室温下的机械搅拌将质量分数为 95% 的树脂和 5% 天然防污剂 Butenolide 混合,再均匀涂覆在不同尺寸的环氧板上,待溶剂充分挥发干后得到(尺寸分别为 75 mm×25 mm 和 110 mm×110 mm)。

1.3 静态接触角测试

利用接触角测试仪(Biolin, Theta Auto 113)对树脂涂层表面的润湿性能进行研究。定期从人工海水(ASW)中取出样品,用去离子水冲洗表面并用氮气吹干,每个样品选取 5 个区域进行测试,取平均值。

1.4 水解失重和吸水率测试

通过称重法定期测量树脂涂层的质量损失来评价不同主链降解型聚丙烯酸锌自抛光树脂的表面自更新能力。记录空白环氧片的质量(W_{panel})和样品片的总质量(W_0)。将其浸泡至 ASW 中,ASW 每两周更换一次,定期取出样品片,用去离子水冲洗表面后,再用滤纸轻轻吸掉残留在涂层表面的水滴,记录此时样品片质量(W_{wet}),室温真空干燥至恒重,再次记录样品片的质量(W_{dry})。“ $(W_0 - W_{\text{dry}})/4$ ”即该树脂样品在对应浸泡时间内每平方厘米的质量损失。“ $(W_{\text{wet}} - W_{\text{dry}})/(W_{\text{dry}} - W_{\text{panel}})$ ”即该树脂样品在对应浸泡时间内的吸水率。每个样品设置 3 个平行样,取平均值。

1.5 防污剂释放率测试

利用高效液相色谱仪(HPLC-UV, Agilent

1100) 研究 3 种主链降解型聚丙烯酸锌自抛光树脂对天然防污剂 (Butenolide) 的释放行为。将样品板浸泡至 ASW 贮水缸中, ASW 每两周更换一次, 定期取出环氧板浸入盛有 150 mL ASW 的烧杯中, 浸泡 24 h 后放回贮水缸中。然后从 150 mL 的 ASW 中取出 10 mL 于离心管, 加入 5 mL 二氯甲烷, 充分震荡并离心, 收集下层二氯甲烷, 用氮气吹干, 再用 1 mL 甲醇充分溶解, 待测。

通过公式 (1) 计算得到该树脂样品对应时间内防污剂的静态释放率。

$$R = (C \times 15) / 18.75 \tag{1}$$

其中, $R(\mu\text{g} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{d}^{-1})$ 是 Butenolide 的释放率; $C(\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1})$ 是 10 mL 的 ASW 中 Butenolide 的浓度, 通过仪器出峰面积换算得到; 18.75 cm^{-2} 是涂层的表面积。

1.6 浅海浸泡试验

参照国家标准 GB/T 5370-2007^[12] 在南海海域 (广东深圳) 和东海海域 (福建厦门) 进行浅海浸泡试验, 时间从 2018 月 7 月到 2018 年 10 月。

2 结果与讨论

2.1 主链降解型聚丙烯酸锌树脂的润湿性能

图 1 为不同树脂浸泡 ASW 后的水接触角 (WCA) 变化, 反映材料表面的亲疏水情况。PMMA 在浸泡前后接触角无明显变化, 均大于 85°。H100Z、H150Z 和 H200Z 在浸泡 ASW 7 d 后的 WCA 均显著下降, 这是因为侧基锌酯键在 ASW 中反生了离

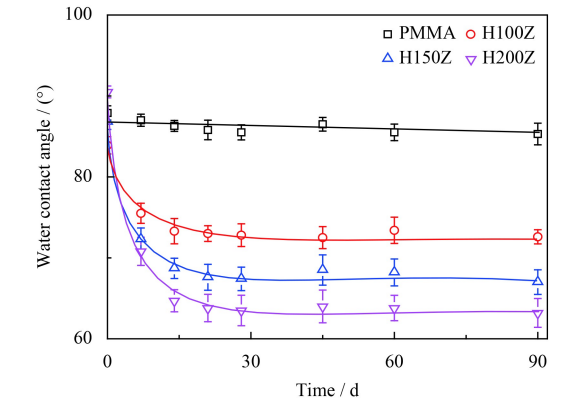


图 1 3 种聚丙烯酸锌树脂和聚甲基丙烯酸甲酯的接触角随浸泡人工海水时间的变化曲线

Fig.1 Time dependence of water contact angle of three poly (zinc acrylate) copolymers and control sample (PMMA) after immersion in ASW

子交换反应, 产生了亲水的羧基。

随着浸泡时间的延长, 涂层表面锌酯键不断水解生成更多的羧基, 因此涂层接触角逐渐下降。同时, 主链的聚酯结构也在发生水解, 使表层高分子链断裂成亲水的小分子碎片, 溶解并分散到海水中, 实现表面的自更新。在浸泡 21 d 后, 3 种聚丙烯酸锌树脂的接触角均已平衡, 这表明此时树脂侧基的水解和主链的溶解速率达到平衡。

2.2 主链降解型聚丙烯酸锌树脂的自抛光性能

通过室内的水解失重和吸水率跟踪测试可快速评价树脂的自抛光性能。3 种主链降解型聚丙烯酸锌自抛光树脂涂层在浸泡 ASW 后的质量损失变化如图 2 所示。

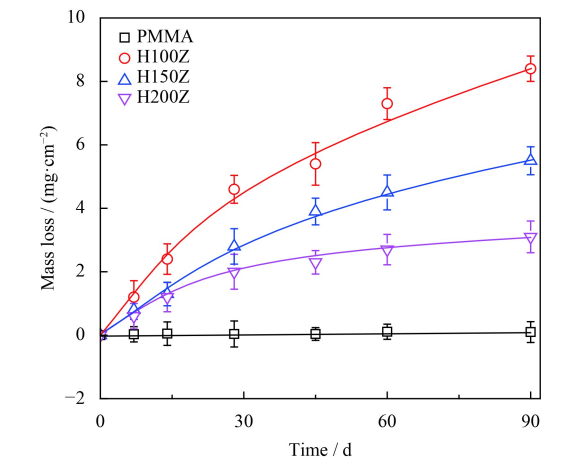


图 2 3 种聚丙烯酸锌树脂和聚甲基丙烯酸甲酯的质量损失随浸泡人工海水时间的变化曲线

Fig.2 Time dependence of mass loss of three poly (zinc acrylate) copolymers and control sample (PMMA) after immersion in ASW

主链酯键和侧基锌酯键均会在海水中发生断裂, 生成带羧基的亲水性小分子碎片溶解并分散到海水中 (如图 3 所示), 导致涂层质量的损失^[13-14]。对照样 PMMA 不具有可降解的主链和可水解的侧基结构, 在 ASW 中一直稳定。而 H100Z、H150Z 和 H200Z 涂层的质量在浸泡过程中一直在减少, 其中 H100Z 相比 H150Z 和 H200Z 具有更高的锌元素含量, 在浸泡 90 d 后质量损失可达 $8.4 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$, 高于 H150Z 和 H200Z 的 5.5 和 $3.1 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$, 且曲线斜率最大, 接近线性, 表明可水解锌酯键含量更高的 H100Z 具有更快的水解降解速率和更强的表面自更新能力。

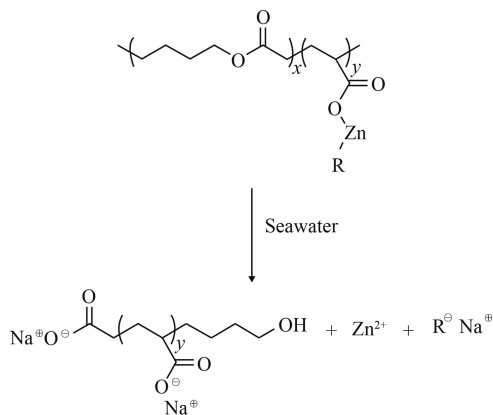


图3 主链降解型聚丙烯酸锌树脂水解降解机理

Fig.3 Hydrolysis and degradation reaction of main-chain degradable poly (zinc acrylate) self-polishing copolymers

图4是树脂涂层在浸泡ASW过程中的吸水率变化情况,反映涂层的溶胀程度。水分子的扩散使得PMMA涂层在浸泡前7d的质量有所增加,而在浸泡7d后吸水率基本保持稳定,表明PMMA在海水中是一种惰性的材料。浸泡90d后,H100Z和H150Z的吸水率基本达到平衡,分别为12.3%和16.6%,而H200Z吸水率高达21.9%且呈现继续上升的趋势。

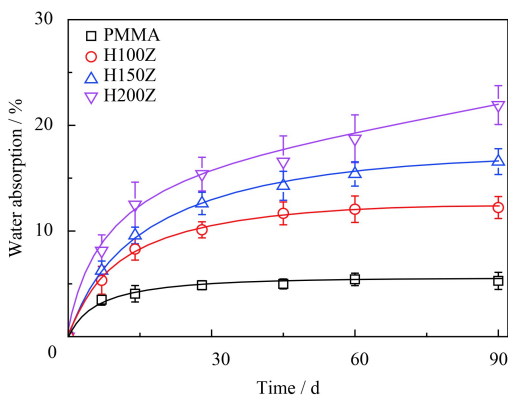


图4 3种聚丙烯酸锌树脂和聚甲基丙烯酸甲酯的吸水率随浸泡人工海水时间的变化曲线

Fig.4 Time dependence of water absorption of three poly (zinc acrylate) copolymers and control sample (PMMA) after immersion in ASW

结合图2综合分析可知,H100Z的水解降解速率较快,表层的亲水性树脂骨架可通过主链聚酯的断裂而快速脱离涂层表面,水分子不易扩散进涂层内部,因而吸水率更低,可避免涂层的溶胀而导致力学强度变弱^[15]。因此,通过调控主链聚酯和侧基锌酯键的含量,可协调侧基的水解和

主链的溶解速率,实现较快抛光的同时保持较低的溶胀程度。

2.3 主链降解型聚丙烯酸锌树脂的防污剂控释性能

实现防污剂的控制释放有利于提高防污涂料的防污性能和延长服役期。图5为静态条件下Butenolide在3种主链降解型聚丙烯酸锌树脂中的释放情况。在相同防污剂含量(质量分数为5%)的情况下,防污剂的释放率随着树脂的表面自更新能力提高而增加。其中,PMMA作为基料不溶型防污涂料基体树脂的代表,不具有表面自更新能力,因此防污剂在浸泡后期几乎不释放。H100Z相比H150Z和H200Z具有更高和更稳定的防污剂释放性能,表明高性能的自抛光树脂是实现防污剂可控、持续和稳定释放的关键。

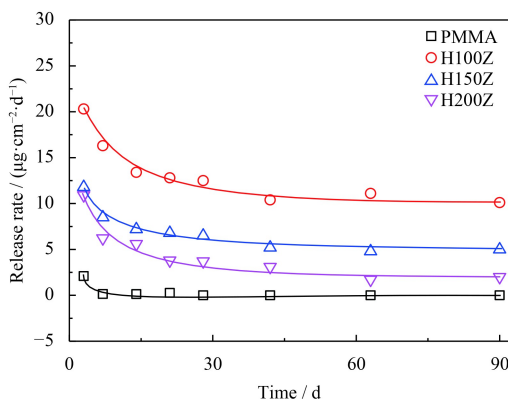


图5 3种聚丙烯酸锌树脂和聚甲基丙烯酸甲酯对丁烯酸内酯的释放率随浸泡人工海水时间的变化曲线

Fig.5 Time dependence of release rate of butenolide from three poly (zinc acrylate) copolymers and control sample (PMMA) after immersion in ASW

2.4 主链降解型聚丙烯酸锌树脂的实海防污性能

由于海洋环境极其复杂,温度、盐度、酸碱度、水流速度等水文条件随季节的变化而变化,以及污损生物和无机物的多样性,使得室内实验难以模拟材料真实的服役环境,因此浅海挂板试验是检验材料防污性能最直接和最有效的手段。图6是3种主链降解型聚丙烯酸锌树脂复配5%(质量分数)Butenolide在南海海域(深圳)和东海海域(厦门)浸泡3个月后的挂板照片。

空白环氧板的表面均已被大量的褐藻、石灰虫、苔藓虫、藤壶等污损生物所附着,表明进行

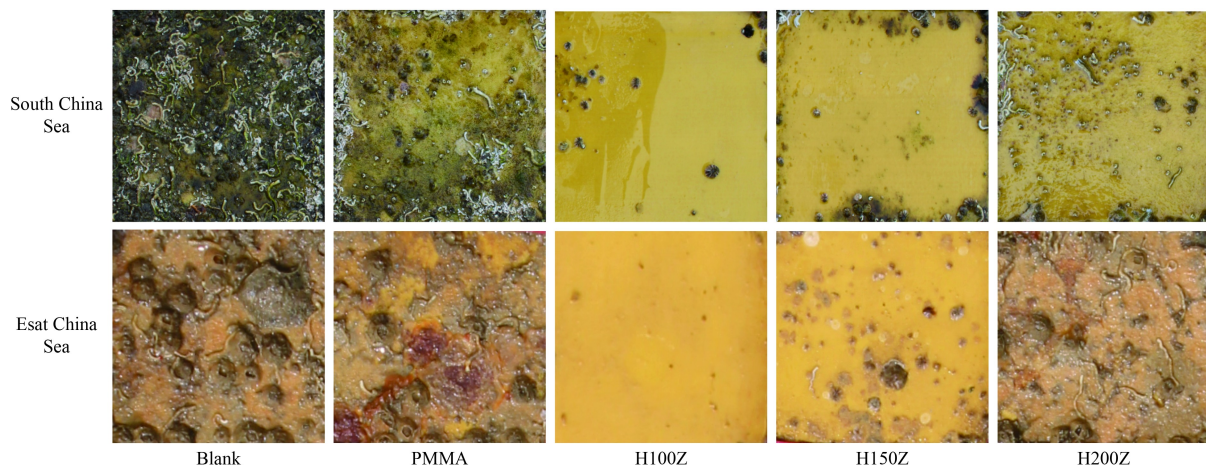


图6 3种聚丙烯酸锌树脂和聚甲基丙烯酸甲酯制成的无铜防污涂料浸泡于南海海域和东海海域3个月后的污损程度

Fig.6 Fouling degree of three poly(zinc acrylate) copolymers and control sample (PMMA) based copper-free antifouling coatings after immersion in South China Sea and East China Sea for 3 months

浅海浸泡试验的两个海域的生物污损情况十分严重。PMMA 尽管复配了 Butenolide, 但浸泡后期防污剂释放率偏低, 在3个月后完全失效。H100Z 相较 H150Z 和 H200Z 展现出更为优异的防污效果, 得益于其具有更高的水解降解速率和更强的表面自更新能力, 同时能使防污剂持续、稳定且可控地释放, 有效避免或抑制污损生物的附着。因此高性能的高分子树脂作为防污剂的载体, 是防污涂料中最关键的基础材料, 直接决定着涂料的防污效果和使用寿命^[16]。

3 结 论

(1) 通过水解失重和吸水率跟踪测试可快速评价防污涂料基体树脂的自抛光性能。

(2) 主链降解型聚丙烯酸锌树脂 H100Z 具有优异的自抛光性能(质量损失可达 $8.4 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$)和较低的溶胀程度(吸水率仅为 12.3%)。

(3) 主链降解型聚丙烯酸锌树脂 H100Z 可作为天然防污剂 Butenolide 的载体, 对其实现可控的稳定释放, 复配后制备的防污涂料在南海海域(深圳)和东海海域(厦门)浸泡3个月后均展现出优异的防污效果。

上述研究对研制开发无铜的环境友好防污涂料体系具有重要的理论和实用价值。

参考文献

[1] LEJARS M, MARGAILLAN A, BRESSY C. Fouling release coatings: a nontoxic alternative to biocidal antifouling

coatings[J]. *Chemical Reviews*, 2012, 112(8): 4347-4390.

[2] 马春风, 吴博, 徐文涛, 等. 海洋防污高分子材料的进展[J]. 高分子通报, 2013, 9: 87-95.

MA C F, WU B, XU W T, et al. Progress in polymeric materials for marine anti-biofouling[J]. *Polymer Bulletin*, 2013, 9: 87-95 (in Chinese).

[3] 谢庆宜, 马春风, 张广照. 海洋防污材料[J]. 科学(上海), 2017, 69(1): 27-31.

XIE Q Y, MA C F, ZHANG G Z. Marine antifouling materials[J]. *Science (shanghai)*, 2017, 69(1): 27-31 (in Chinese).

[4] 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 C F, LIU G M, ZHANG G Z. Progress in the development of environmentally friendly marine anti-biofouling systems[J]. *University Chemistry*, 2016, 31(2): 1-5 (in Chinese).

[5] 曹京宜, 张寒露, 孙东明, 等. 自抛光防污涂层中铜离子释放对铝合金基体腐蚀的影响[J]. *中国表面工程*, 2015, 28(5): 111-115.

CAO J Y, ZHANG H L, SUN D M, et al. Influence of copper release from antifouling coating on corrosion of aluminum alloy substrate[J]. *China Surface Engineering*, 2015, 28(5): 111-115 (in Chinese).

[6] FENG D Q, HE J, CHEN S Y, et al. The plant alkaloid camptothecin as a novel antifouling compound for marine paints: laboratory bioassays and field trials[J]. *Marine Biotechnology*, 2018, 20: 623-638.

[7] FENG D Q, KE C H, LU C Y, et al. Herbal plants as a promising source of natural antifoulants: evidence from barnacle settlement inhibition[J]. *Biofouling*, 2009, 25(3): 181-190.

- [8] ETOH H, KONDOH T, NODA R, et al. Shogaols from zingiber officinale as promising antifouling agents[J]. [Bioscience Biotechnology and Biochemistry](#), 2002, 66(8): 1748-1750.
- [9] LIU H, CHEN S Y, GUO J Y, et al. Effective natural antifouling compounds from the plant nerium oleander and testing[J]. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 2018, 127: 170-177.
- [10] CHEN L G, YE R, XU Y, et al. Comparative safety of the antifouling compound butenolide and 4,5-dichloro-2-n-octyl-4-isothiazolin-3-one (DCOIT) to the marine medaka (*Oryzias melastigma*)[J]. *Aquatic Toxicology*, 2014, 149(3): 116-125.
- [11] CHEN L G, XU Y, WANG W X, et al. Degradation kinetics of a potent antifouling agent, butenolide, under various environmental conditions[J]. [Chemosphere](#), 2015, 119: 1075-1083.
- [12] 中国国家标准化管理委员会. GB 5370-2007, 防污漆样板浅海浸泡试验方法[S]. 北京: 中国标准出版社, 2007, 1-6.
- Standardization Administration of the People's Republic of China. GB 5370-2007. Method for testing antifouling panels in shallow submergence[S]. Beijing: Standards Press of China, 2007, 1-6 (in Chinese).
- [13] DAI G X, XIE Q Y, CHEN S S, et al. Biodegradable poly(ester)-poly(methyl methacrylate) copolymer for marine anti-biofouling[J]. [Progress in Organic Coatings](#), 2018, 124: 55-60.
- [14] CHEN R R, LI Y K, TANG L, et al. Synthesis of zinc-based acrylate copolymers and their marine antifouling application[J]. [RSC Advances](#), 2017, 7(63): 40020-40027.
- [15] ZHOU X, XIE Q Y, MA C F, 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.
- [16] XIE Q Y, PAN J S, MA C F, et al. Dynamic surface antifouling: mechanism and systems[J]. [Soft Matter](#), 2019, 15: 1087-1107.