

丙烯酸锌自抛光海洋防污涂料的研究进展

杨建文¹, 王小军²

(1.平凉职业技术学院,甘肃 平凉 744000; 2.中昊北方涂料工业研究设计院有限公司,兰州 730101)

摘要: 丙烯酸锌自抛光海洋防污涂料既具有以往含锡涂料的自抛光防污性能,同时又是环境友好型的海洋防污涂料,是未来防污涂料发展的方向。本文对国内外有关丙烯酸锌防污涂料的研究现状以及环境友好型防污剂的研究进展进行综述,提出丙烯酸自抛光防污涂料存在的问题和挑战,并对丙烯酸锌自抛光防污涂料的发展趋势进行展望。

关键词: 丙烯酸锌; 自抛光防污涂料; 环境友好型防污剂

中图分类号:TQ637 文献标志码:A 文章编号:1007-9548(2024)05-0022-04

Research Progress of Zinc Acrylate Self-polishing Marine Anti-fouling Coating

YANG Jian-wen¹, WANG Xiao-jun²

(1.Pingliang Vocational & Technical College, Pingliang 744000, Gansu, China;

2.North Paint & Coatings Industry Research and Design Institute Co., Ltd. of China Haohua, Lanzhou 730101, China)

Abstract: Zinc acrylate self-polishing marine anti-fouling coating possess both the self-polishing property and the advantage of being environment-friendly, which is the development direction of the future anti-fouling coating. This article give a review about domestic and exotic research progress concerning zinc acrylate and environment-friendly anti-fouling agent, proposed the problems and challenges toward zinc acrylate, forecasted the future trend of the zinc acrylate anti-fouling coating.

Key words: zinc acrylate; self-polishing anti-fouling coating; environment-friendly anti-fouling agent

0 引言

海洋防污涂料经历了数代发展与更替,如今海洋防污涂料的主要防污原理有毒杀法、自抛光法、自释放法。传统的有机锡化合物由于环境问题而被各国禁止使用在防污涂料之中,随后又出现了以铜元素为中心的防污剂,但随着对铜元素生物毒性研究的深入^[1],人们将发展的目光投向了无毒或低毒方向的防污涂料。聚丙烯酸锌中的锌元素可以枝接上一个低毒或可降解的环境友好型化学药剂,同时由于锌元素是生物友好型元素使得本就具有自抛光属性的丙烯酸锌防污涂料备受青睐。本文将主要介绍丙烯酸锌类涂料性能改善与高效环保防污剂的研究进展。

收稿日期:2023-12-29

作者简介:杨建文(1987—),女,硕士,讲师,主要从事霉变微生物群落特征及致霉机制相关领域的研究工作。E-mail:408593759@qq.com。

1 海洋防污

1.1 海洋生物污着机理

海洋生物污着是指海洋生物如藤壶、贝壳、藻类等生物附着在海洋设备如船舶、钻井平台、海产养殖水箱等需要浸没于海水中的设备之上。这种附着会给海洋设备带来3方面的问题:一是徒然增加设备的质量,二是对设备造成腐蚀或者破坏设备结构,三是给需要航行的海洋船舶增加了阻力使得船舶航行需要消耗更多的燃料。海洋生物对海洋设备污着的初期是蛋白质、糖蛋白、多糖等有机物在设备表面渐进性的物理附着,形成一层有机膜^[2]。有机膜吸引来一些细菌进行吸附并不断堆积,但由于吸附的方式主要为物理吸附使得该过程是可逆的。随后堆积的细菌在表面扎根,并不断为后附着的多细胞生物提供养分,这个过程中肉眼难以看见污着生物,所以将这些污着物称为黏液污着。

1.2 海洋防污机理

防污剂是海洋防污涂料中的重要成分,通过其对

海洋污着生物的毒杀作用来达到防污目的, 防污剂可以以混合填料型式添加于防污涂料之中, 也可以枝接在自抛光聚合物上, 通过水解作用进行释放。自抛光型防污涂料是通过表面的不断水解掉落来更新防污表面从而达到防污目的, 当然自抛光涂料也会添加一定量的防污剂与自抛光相互补充达到防污效果。自释放型防污涂料是通过减弱物理吸附, 利用船舶航行带来的机械清洗来达到防污效果。

1.3 传统含铜含锡涂料对生态环境的危害

有机锡防污涂料是一种利用将有机锡化合物物枝接于防污聚合物上, 通过浸入海水后有机锡的水解来释放出有生物毒性的有机锡化合物, 同时也触发了涂料表面的不断自我更新^[3]。有机锡防污涂料有着良好的防污效果以及经济效益, 但另一方面释放进海洋的有机锡化合物却可以对环境以及人类带来灾难。纳克级的有机锡化合物可使某些鱼、虾、蟹的幼体产生急性中毒, 即使浓度低于纳克级时也可以使某些生物产生非致死的中毒效应^[4]。有机锡还可以使部分海洋生物性别发生变化, 对该生物的繁殖造成影响甚至灭绝^[5]。同时食物链的积累效应使得有机锡化合物会通过食物链富集, 这些富集了有机锡化合物的海洋生物被人类食用后进入人体, 会给人类的健康造成巨大影响。

2 丙烯酸锌防污涂料

2.1 丙烯酸锌涂料的制备及应用

2.1.1 丙烯酸锌树脂制备

制备丙烯酸锌树脂的主要原料是以丙烯酸为主体的可聚合物, 有丙烯酸酯类与甲基丙烯酸以及其酯类, 同时也可以添加其他含双键的可聚合物(如苯乙烯等)来调控涂料的防污性能。共聚物中主要分两类, 第一类是带羧基的丙烯酸类单体, 第二类是酯化的丙烯酸类单体。带羧基的丙烯酸单体主要用以结合锌离子获得自抛光功能, 也可以通过锌离子来枝接上防污剂。

丙烯酸锌树脂合成示例: 将少量预聚单体与有机反应溶剂混合于容器中加热至 100 °C, 同时向溶液中缓慢滴加单体与引发剂偶氮二异丁腈的混合液, 滴加完后保温一段时间, 此时可以继续补充滴加一定量的偶氮二异丁腈与溶剂, 保温一段时间后, 蒸出溶剂得到丙烯酸锌树脂。此过程中引发剂偶氮二异丁腈的量以及反应温度较为重要, 偶氮二异丁腈多则产生的自由基较多, 会加快聚合反应, 但同时由于聚合引发点较多使得聚合度较低, 反之则反。聚合度较低则自抛速率快, 涂料持久性较差, 防污涂料的物理机械性能较差。于雪艳等^[6]通过试验分析认为丙烯酸预聚物的数均分子量控制在 30 000 左右较为合适, 即聚合反应温度在 100 °C, 引发剂用量为 8% 时较为合适。

上述共聚物中酯化的共聚物相对连接了锌离子的共聚物来说酯化共聚物较为亲油, 故而酯化共聚单体较多则水解皂化较慢, 而丙烯酸锌共聚单体较多则水解皂化较快。所以聚丙烯酸锌树脂中的数均分子量、丙烯酸锌共聚单体占比对于调节防污涂料的自抛速率至关重要。

2.1.2 丙烯酸与甲基丙烯酸聚合物

海洋生物对船舶的附着会带来阻力, 增加燃料消耗, 防污涂料的应用可以防止其带来的危害, 在防污涂料制备过程中添加共聚物可以调控涂料的防污性能以及涂料的物理性能来满足不同的环境需要。可以添加的共聚物有甲基丙烯酸酯类、丙烯酸酯类、苯乙烯、甲基丙烯酸。谢志鹏等^[6]通过改变树脂配方中的甲基丙烯酸含量, 形成不同性质的聚合物后再用 C15-Zn 配位化合物, 制成几种不同型号的自抛光型聚丙烯酸锌树脂, 通过人工海水阻力冲刷模拟行船过程冲刷掉因喷漆漆雾形成的局部毛刺点, 模拟船舶涂装防污涂料航行后船舶表面的情况, 并采用触针型粗糙度仪测试其粗糙度。结果表明: 当 $m(\text{甲基丙烯酸单体}):m(\text{总单体})=1:5$ 时防污涂料的粗糙度最低, 通过改变共聚单体的比例来调控涂料表面的粗糙程度, 可以降低船舶航行时的阻力降低燃料的消耗, 不仅带来了经济效益同时也符合未来低碳环保涂料的趋势。

2.2 防污涂料自抛光机理

前期海洋船舶防污涂料利用在涂料中添加有毒物质并使其不断释放来对抗海洋生物对船舶的危害, 但不可溶性涂料的药剂释放量初期和后期差别较大, 同时药剂释放后会留下蜂窝状的结构使表面变得粗糙, 并使得污染物易于堵塞蜂窝孔使药剂难以排出。涂层在弱碱性的海水作用下, 发生锌离子与钠离子的交换, 使药剂与涂层表面皂化, 并在航行带来的剪切力作用下释放脱落, 从而实现表面自抛光来防止海洋生物的附着。由于自抛光型涂料的自抛光功能可以更新掉药剂释放而留下的蜂窝孔洞, 使得涂料使用前期和后期药剂释放的速率和释放量大致相等。

2.3 水性自抛光涂料

海洋生物对海洋设备的附着大到远洋船舶小到水产养殖设备, 由于海洋生物的附着会使得养殖设备质量增加、强度降低, 同时也会堵塞设备的孔洞, 给设备带来了较大的危害。远洋船舶防污侧重于防污持久性与防污效果, 而水产养殖周期在半年到一年, 故而对防污持久性要求不高, 而更加着重于环保与 VOC 含量。于雪艳等^[6]制备了可以水性涂刷的自抛光防污涂料, 其制备方法是先使用丙烯酸与氧化锌或氢氧化锌反应生成丙烯酸锌单体, 再用引发剂引发聚合, 蒸去溶剂后

依次加入适量氨水与蒸馏水制得水性聚丙烯酸锌树脂,其后可以加入其他功能助剂,后加入适量的水调配并涂刷干燥。

3 新型防污药剂与其他功能性物质

早期的海洋防污主要是依靠在船舶表面添加有毒物质来防止污着,现阶段的防污手段一般是自抛光与防污药剂相互辅助共同发挥作用,利用自抛光表面不断地更新来使得涂料初期与后期的防污药剂释放量与释放速率一致,同时也利用药剂的毒杀抑制作用来增强自抛光涂料的防污效果。相比早期使用对环境污染较大的有机锡防污剂,现阶段随着对环境问题关切的不断增加,环境友好型防污剂成为未来的主流趋势。

3.1 辣素类化合物

辣椒中产生辣味的主要物质是辣素类化合物,它是辣椒产生的次级代谢产物,一般认为在进化过程中辣椒素可以对草食动物形成威慑,故而辣椒产生辣椒素来防止自己被草食动物吃掉。Xuan wang 等^[9]报道了一些辣素类的衍生化合物,部分衍生物带有丙烯酸基团且具有较好的抑制污着作用。通过对三角褐(P. tricorutum)、中肋骨条藻(S. costatum)、赤潮藻(C. curvisetus)这3种海洋藻类的半最大效应浓度(EC₅₀)测试,其中有机物E对3种藻类的EC₅₀都可以低至2~9 mg/L。这些有着海洋防污作用的化合物可以以混合物的形式直接添加在防污涂料中,但防污持久性不理想,可以利用其侧链上带有的双键与丙烯酸单体形成共聚物。张霞等^[10]将带有辣素功能的有机物N-(4-羟基-3-甲氧基-苄基)-丙烯酰胺(HMBA)与丙烯酸单体用引发剂引发聚合,同时加入十二烷基硫酸并控制HMBA的含量以调控涂料的黏度,从而将防污剂枝接在聚合物上,可以随着自抛光涂料表面的更新而不断释放出来,增强了防污药剂释放的持久性。

3.2 Tara 单宁

单宁是一种存在于植物树皮、果实、根部等部位中的有机酸。目前对单宁在植物体内的作用尚不太明确,但从丹宁有抗菌的作用,学者通常认为其对病虫害具有防御作用;同时从植物受伤部位的单宁含量较高,也可以体现出单宁对植物体自我保护的作用。

Natalia Bellotti 等^[11]从生长于南美干旱地带多刺植物刺云实(Caesalpinia Spinosa)果实的果皮中提取出了Tara单宁(Tara Tannin),其果皮中单宁含量很高,可达到40%~60%,每株刺云实Tara单宁年产量可达20~40 kg。研究表明:Tara单宁的一衍生物对卤虫(Artemia)的幼体有生物活性,较为适用于娱乐用途的游艇。由于单宁的水溶性较强,不适宜直接添加于防污

涂料中,可将Tara单宁与锌盐形成沉淀。对Tara单宁的防污效益评定采用的是卤虫无节幼体(Artemia nauplii),其试验结果对甲壳纲动物(Crustacean)具有较好的预测作用。通过用Tara单宁与硫酸铜测试对该幼体的LC₅₀(50%个体死亡浓度)进行比较,结果表明Tara单宁的LC₅₀为(42±10) mg/L,而硫酸铜的LC₅₀为(7.0±2.0) mg/L。其中锌元素可以通过与海洋中的氯离子形成(ZnCl₄)²⁻来促进水解释放,同时单宁也易于与离子半径小、带电荷量大的离子如海洋中的Mg²⁺、Ca²⁺等离子形成络合物,从另一方面促进了单宁的释放。

可以看出,Tara单宁防污作用的发挥也不只局限于以混合物的形式添加,也可以用以替代一部分饱和单羧基酸的位置,通过与锌形成盐再连接到丙烯酸聚合物上,跟随涂料表面的自抛光而释放。Tara单宁的生物毒性较硫酸铜低,同时其具有可降解的环境友好性,从一定程度上肯定了Tara单宁作为防污药剂的意义,但另一方面防污涂料中需要增加Tara单宁的用量才可以达到同样的效果,也从一定程度上给出了其作为防污药剂的改善空间。

3.3 异噻唑啉酮类化合物

异噻唑啉酮类化合物对常见细菌、真菌、藻类等具有很强的抑制和杀灭作用。异噻唑啉酮类化合物的杀灭机理是分子中的氮硫键与目标生物的酶、蛋白质等接触时易于断裂,与蛋白质上的硫原子相连接形成二硫键,破坏酶和蛋白质的活性,起到杀灭作用^[12]。也有学者认为异噻唑啉酮类化合物主要通过DNA中的碱基配对使其失去复制能力从而产生抑制和杀灭作用。

海水的pH偏碱性不利于形成芳香共轭结构,当R侧基是给电子基团如烷基时有利于形成“季铵离子”,对形成芳香共轭结构有利,反之当R是吸电子基团如羰基时由于吸电共轭效应使得难以形成“季铵离子”,不利于形成稳定的共轭结构,减弱了该化合物的稳定性,增强了其杀菌效果。苯并异噻唑啉酮(BIT)的氮原子上连接基团的亲给电性会影响其抑菌效果,因此选择有利于发挥BIT的抑菌效果,同时又能在BIT与聚合链之间起到连接作用的化合物至关重要。

马红圳等^[13]以1份BIT与1.2份顺丁烯二酸酐在有机反应溶剂中于110℃反应5~6h得到黄色固体状的4-BIT-4-酮-2-烯酸,再用4-BIT-4-酮-2-烯酸与氢氧化锌、聚丙烯酸树脂进行反应,将BIT枝接到自抛光聚丙烯酸树脂上,并利用创伤弧菌与假交替单胞菌进行试验比较BIT改性前后的性能变化。结果表明:BIT未改性前抑菌效果比较好,改性后仍有较好的抑菌效果,至少可以抑制两种海洋细菌,从而阻碍海洋污

着初期细菌的繁殖与附着。

Guoxiong Dai 等^[14]将 BIT 上的氮原子通过亚甲基连接在丙烯酸类聚合单体(甲基丙烯酸)上得到 V-BIT(N-methacryloyloxy methyl benzoisothiazolinone), 通过与 2-Methylene-1,3-dioxepane (MOD) 产生自由基开环聚合形成聚合物中含有酯键、以及聚合侧链上含有防污剂的防污涂料。通过测试表明: 聚合物中所含的酯键越多降解产生碎片的分子量就越小, 通过对假单胞菌(Pseudomonas) 试验发现涂层中 BIT 含量越高其表面细菌附着量越少。实际海洋挂板测试表明: 当聚合物质谱分析质量百分比为 MOD: V-BIT=35: 14 与 MOD: V-BIT=23: 28 时涂层的防污持久性最好, 但同时 MOD: V-BIT=23: 28 的涂层粘接强度较好。

4 结语

随着人们对海洋环境日益重视以及相关环境法律法规的颁布, 无毒低毒、高效、可降解的环境友好型防污涂料是海洋防污未来的发展方向之一。丙烯酸锌防污涂料基体树脂本身具有环境友好、无毒等优点。防污涂料的另一重要成分是防污剂, 如果防污剂本身对环境具有危害则丙烯酸锌的环保特性就会显得毫无意义, 所以选择并利用合适的防污剂与丙烯酸锌聚合物组成防污涂料至关重要。对于高效的防污剂可以将其枝接于自抛光聚合物上, 与表面自抛光同步进行释放提高防污效率。丙烯酸锌防污涂料制备的几个重要方面: 1) 调控聚合度以及可水解基团与难水解基团的比值来控制自抛光速率; 2) 调控防污剂的加入方式来改变防污剂的释放速率优化防污效果。通过应用高效防污剂与调控涂料自抛光释放速率来实现高效防污与环境友好型防污是未来丙烯酸锌防污涂料的发展趋势。

参考文献:

[1] Rosaria Ciriminna, Frank V Bright, Mario Pagliaro. Ecofriendly antifouling marine coatings [J]. Sustainable Chemistry &

Engineering, 2015, 3(4): 559-565.

- [2] Marlene Lejars Andre Margailan, Christine Bressy. Fouling release coatings: a nontoxic alternative to biocidal antifouling coatings [J]. Chemical Reviews, 2012, 112(8): 4347-4390.
- [3] 于雪艳, 王科, 陈正涛, 等. 不含铜类防污剂海洋防污涂料研制及性能 [J]. 表面技术, 2017(12): 11-17.
- [4] 李红莉, 高虹, 徐晓琳, 等. 有机锡化合物在中国环境行为的研究状况 [J]. 环境科学动态, 2003(2): 15-17.
- [5] 于立红, 王孟雪, 张有利. 有机锡化合物对环境的污染及其毒性 [J]. 黑龙江农业科学, 2008(2): 91-93.
- [6] 谢志鹏, 邓冰锋, 张初镜, 等. 低阻特性的丙烯酸锌自抛光防污涂料研究 [J]. 材料开发与应用, 2018(6): 95-100.
- [7] Rongrong Chen, Yakun Li, Liang Tang. Synthesis of zinc-based acrylate copolymers and their marine antifouling application [J]. RSC Adv, 2017, 7, 40020-40027.
- [8] 于雪艳, 汤传贵, 陈正涛, 等. 水性自抛光防污涂料的制备及评价 [J]. 化工新型材料, 2014(4): 74-77.
- [9] Xuan Wang, Liangmin Yu, Yujing Liu. Synthesis and fouling resistance of capsaicin derivatives containing amide groups [J]. Science of the Total Environment, 2020, 710: 136361.
- [10] 张霞. 丙烯酸锌树脂的制备与性能研究 [D]. 青岛: 中国海洋大学, 2005.
- [11] Natalia Bellotti, Beatriz del Amo, Roberto Romagnoli. Tara tannin a natural product with antifouling coating application [J]. Progress in Organic Coatings, 2012, 74: 411-417.
- [12] 刘冬东. BIT 衍生物的合成及海洋防污性能研究 [D]. 海口: 海南大学, 2015.
- [13] 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 [J]. 材料开发与应用, 2015(3): 12-16.
- [14] Guoxiong Dai, Qingyi Xie, Chunfeng Ma. Biodegradable poly (ester-co-acrylate) with antifoulant pendant groups for marine anti-biofouling [J]. Appl Mater Interfaces, 2019(11): 11947-11953. ◆

(上接第 21 页) 简单性和完整性, 涂膜易剥离回收, 同时能保护底层油漆涂层不受自然条件变化产生损坏, 最大程度防止施工过程中产生的焊渣污染、磕碰等破坏。

相较于溶剂型可剥离涂料, 水性可剥离涂料不会造成 VOC 排放, 具有绿色环保的优点。随着海洋结构物建造工艺的不断深入以及清洁制造理念的不断深入, 水性可剥离涂料在船舶及海工行业将会有广阔的

应用前景。

参考文献:

- [1] 张海龙, 王虎, 王莹莹, 等. 可剥离涂料研究进展及展望 [J]. 化工新型材料, 2018, 46(6): 39-47.
- [2] 王长军, 程国东, 赵光瑞, 等. 水性可剥离涂料在海洋工程项目的应用效果 [J]. 涂层与防护, 2020, 41(5): 46-51. ◆