

文章编号:1673-9981(2021)04-0423-09

新型无锡自抛光海洋防污涂料的研究进展

安雪莲,董文建,杨祥春,李霞,于良民,倪春花*

中国海洋大学,海洋化学理论与工程技术教育部重点实验室,山东 青岛 266100



摘要: 无锡自抛光防污涂料是继有机锡自抛光防污涂料之后应用最多的海洋防污涂料,是目前新型防污涂料研发的热点。鉴于此,对自抛光防污涂料的防污机理及其防污特点进行了概述,列举了无锡自抛光防污涂料应用现状,详细介绍了几种新型无锡自抛光防污涂料及其研究进展,并提出了无锡自抛光防污涂料的发展前景及可能的发展方向。

关键词: 海洋防污;低表面能;生物降解;纳米材料改性;自抛光涂料

中图分类号: TQ637.2

文献标识码: A

引文格式: 安雪莲,董文建,杨祥春,等. 新型无锡自抛光海洋防污涂料的研究进展[J]. 材料研究与应用,2021,15(4):423-431.
AN Xuelian, DONG Wenjian, YANG Xiangchun, et al. Research progress of new tin-free self-polishing marine antifouling coatings[J]. Materials Research and Application, 2021, 15(4): 423-431.

在海洋环境中,微生物、植物及动物能够在水下海洋设备表面附着生长而形成海洋生物污损^[1],影响海洋设备的正常运行,对海洋航运及资源开发产生不利影响^[2-3]。海洋污损生物的附着带来的危害包括:增加船舶航行阻力、降低船速、增加燃料的消耗^[4],带来能源浪费和环境污染;加速金属表面的老化和腐蚀,降低设备的使用寿命;造成军用设备的突然失灵,可能会导致严重的军事威胁;造成生物入侵^[3],在养殖网箱上的附着会造成水产生物的大量死亡。据统计,美国伯克级驱逐舰每年因为生物污损所造成的经济损失高达5.6亿美元,而整个美国海军舰队经济损失可达18~26亿美元^[5]。因此,生物污损影响到人类社会发展的方方面面,解决海洋生物污损问题是一个全球性的重大课题。

目前,最经济高效的方法是在船舶等海洋设施表面涂刷防污涂料^[6],其中无锡自抛光防污涂料占所有防污涂料的95%左右,是目前应用最广的防污

涂料。通过对自抛光防污涂料的作用机理阐述,介绍了近年来自抛光防污涂料的研究进展,并展望了自抛光涂料的发展前景。

1 自抛光防污涂料的作用机理

1958年,Montermoso等人^[7]首次提出三丁基锡(TBT)丙烯酸酯类共聚物基自抛光防污涂料,该类自抛光防污涂料的成膜物是甲基丙烯酸酯或丙烯酸酯类共聚物主链与三丁基锡基团通过酯键连接的。共聚物中羧基-TBT键在弱碱性海水条件下具有水解不稳定性,三丁基锡离子从丙烯酸共聚物侧链上释放出来^[8],剩余的丙烯酸共聚物具有较强的亲水性,在海水冲刷下不断溶于海水实现自抛光^[9]。鉴于TBT自身的强杀菌性能,使得树脂在自抛光的同时实现优异的防污性能。根据相关文献^[8],这种防污涂料的抛光率为5~20 μm/年,进坞时间间隔可达

收稿日期:2021-04-27

作者简介:安雪莲(1996-),山东滨州人,硕士研究生,主要研究方向为环境友好型海洋功能材料与防护技术研究

通讯作者:倪春花,实验师,Email:nichunhua@ouc.edu.cn,工作方向为海洋防护材料与技术

5年之久,图1为(甲基)丙烯酸三丁基锡共聚物在海水中的水解反应示意图。

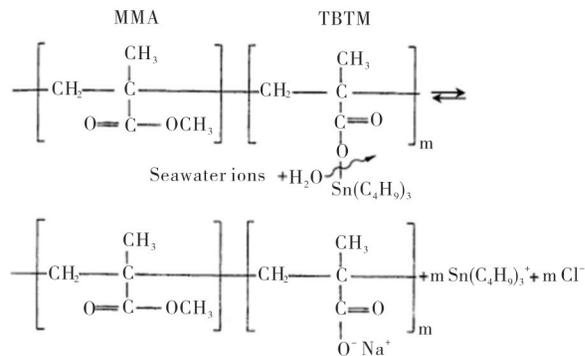


图1 (甲基)丙烯酸三丁基锡共聚物在海水中的水解反应示意图

Fig. 1 Schematic diagram of hydrolysis reaction of tributyltin methacrylate copolymer in seawater

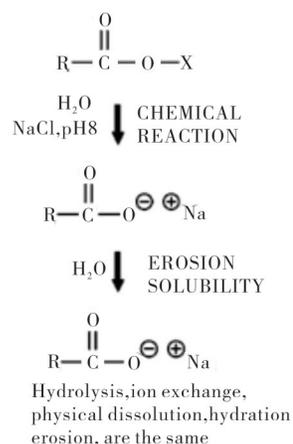
然而后续的生物毒性研究结果发现^[10-12], TBT的强毒性会严重污染海洋环境,使海洋生物发生性畸变,由此国际海事组织于2003年1月宣布禁止使用TBT,并在2008年1月起全面禁止TBT使用。自有机锡自抛光防污涂料被禁用后,人们在仿制该类涂料可水解侧链的基础上,以丙烯酸酯共聚物主链为基础开发出含锌、铜、硅无锡自抛光防污涂料^[9, 13-14]。与传统的有机锡防污涂料相似,无锡自抛光涂料与海水接触也能发生水解(图2)^[8]。当涂有无锡自抛光防污涂料的海洋设施浸泡在海水中后,海水含有大量金属钠、钾、钙离子与涂料中的可水解侧链发生水解反应,涂料中的防污剂、颜填料等物质也随之平稳释放,使涂层表面保持光滑,表现出

良好的自抛光效果^[15-16]。

为了提升无锡自抛光防污涂料的防污性能,又进一步对上述涂料进行了性能拓展,研发出多种类型的自抛光防污涂料,包括低表面能型、含抗菌剂型、生物降解型和纳米改性型。这些防污涂料均采用了可水解树脂侧链与海水之间的离子交换作用,将侧链上的功能基团释放出来,从而达到防污作用。

2 无锡自抛光防污涂料应用产品的发展现状

国内外应用最多的无锡自抛光防污涂料产品,多被IP、佐敦、海虹老人、中涂等国外涂料公司垄断^[17]。IP涂料公司的新型无锡自抛光防污涂料 Intersmooth 7465Si SPC 和 Intersmooth 7475Si SPC 使用的树脂是采用获得专利的甲基丙烯酸甲硅烷基酯聚合物技术^[18],产品在90个月运营期内可提供4%的年度燃油节省,主要适用于远洋船舶及新船制造和维护。佐敦涂料有限公司的 Sea Quantum Ultra S 是基于第三代水解型甲基丙烯酸硅烷共聚物技术研发而成的新型无锡自抛光防污涂料,是全球广泛认可的领先丙烯酸硅烷防污涂料,实践证明此款防污漆的性能有效期长达90个月,已被用于超过10,000艘的新造船和坞修^[19];专为坞修设计的 SeaMate M 无锡自抛光防污漆,采用全新的专利技术树脂体系,并配合优化的杀虫剂组合,能提供长久的防污保护和优异的船体性能。海虹老人研制的 Hempel's Antifouling Olympic FB+ 无锡自抛光防污涂料中离子交换起着重要作用,生物活性物质为船舶表面提供保护;Hempel's Antifouling Oceanic+



BINDER SYSTEMS	-X
TBT-SPC Tributyltin self-polishing copolymer	$-\text{Sn} \begin{matrix} \nearrow \text{R}_1 \\ \searrow \text{R}_1 \\ \text{R}_1 \end{matrix}$
CA-SPC Copper acrylate self-polishing copolymer	$-\text{Cu}-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{R}_1$
ZA-SPC Zinc acrylate self-polishing copolymer	$-\text{Zn}-\text{Y}$
SA-SPC Silyl acrylate self-polishing copolymer	$-\text{Si} \begin{matrix} \nearrow \text{R}_1 \\ \searrow \text{R}_1 \\ \text{R}_1 \end{matrix}$
ZR-PS Zinc resinate self-polishing system	$-\text{Zn}-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{R}_1$

图2 含不同侧链的自抛光海洋防污涂料的作用机理

Fig. 2 Action mechanism of self polishing marine antifouling coatings with different side chains

73902 是基于羧酸锌和丙烯酸的高固型自抛光防污涂料,该产品是通过化学水解和有效的杀生物剂来提供一种非常稳定的防污机制;Hempel's Antifouling Globic 6000 7595 凭借智能高效的杀菌剂,从而具备优异的抗粘液和藻类性能,并且采用验证的专利纳米丙烯酸酯技术为涂层提供精细的抛光控制机制,并以稳定的速率将完整的杀菌剂带到表面,从而确保使用寿命期内的船体清洁^[20];以上三种自抛光防污涂料同时结合超纤维专利技术确保了优异的机械强度,避免了开裂和剥落,并降低了维修期间的维护成本.中涂生产的 SEA GRANDPRIX 500 NO5905 是一种以强水解性聚合物为基料的无锡自抛光防污漆,高活性的聚合物提供良好的防污性能,通过控制水解维护的表面活化能提供长期的防污保护.

3 新型无锡自抛光防污涂料研发进展

无锡自抛光防污涂料能够适用多种复杂海洋环境的污损防护,具有非常广泛的应用前景.因此,对无锡自抛光防污涂料的研发一直都是新型防污涂料开发的热点.

3.1 低表面能自抛光防污涂料

低表面能自抛光防污涂料,是利用防污涂层的低表面能和自抛光性能使污损生物难以在材料表面附着,从而达到防污的作用^[21].由于 Si—O 结构或 C—F 结构具有低表面张力和低弹性模量的特性,所

以该类防污涂料的主要成分为有机硅、氟聚合物.由于单纯的低表面能防污涂料价格昂贵、制备工艺繁琐、施工困难,将有机硅、氟类聚合物与含有羟基、羧基等活性基团的聚合物反应制备的低表面能自抛光防污涂料成为防污领域研究的热点之一^[22].

目前,常见的低表面能自抛光防污涂料包括有机硅改性丙烯酸树脂类、有机硅改性聚氨酯类、有机硅改性环氧树脂类、有机硅改性聚酰胺类、有机氟碳树脂类、氟硅自抛光树脂类等.江西科技师范大学的张华禄等人^[21]针对氟硅自抛光防污涂料进行了一系列研究,首先通过 MMA 和 KOH 与三氟丙基甲基二氯硅烷反应合成氟硅烷基丙烯酸酯,然后与其他丙烯酸酯类单体反应成交联型氟硅酯丙烯酸树脂. Martinelli 等人^[23]将聚二甲基硅氧烷与含环氧乙烷或氟烷基的聚甲基丙烯酸反应合成嵌段共聚物,并将该聚合物加入硅基体中合成出亲疏水可控的氟硅低表面涂层.于雪艳等人^[24]将含氟丙烯酸树脂通过加入一定的颜填料、防污剂等配成防污涂料,证明氟硅丙烯酸树脂基防污涂料具有优异的防污性能. Sebastin 等人^[25]用含氟烷氧基硅烷的丙烯酸多元醇和聚二甲基硅氧烷反应合成硅氟聚氨酯涂层,这种涂层具有较好的机械性能和较低的表面能. Bressy 等人^[26]研发出不向海洋环境释放抗菌剂的水解降解型自抛光防污涂料,采用具有含有硅氧烷基团的单体 PMATM2 与 MMA 单体,通过 RAFT 聚合合成聚甲基丙烯酸-叔丁基二甲基硅基甲基丙烯酸酯嵌段共聚物(图 3),并证明了该嵌段共聚物基防污涂料比随机共聚物基防污涂料有更好的防污效果和更可控的自抛光能力.

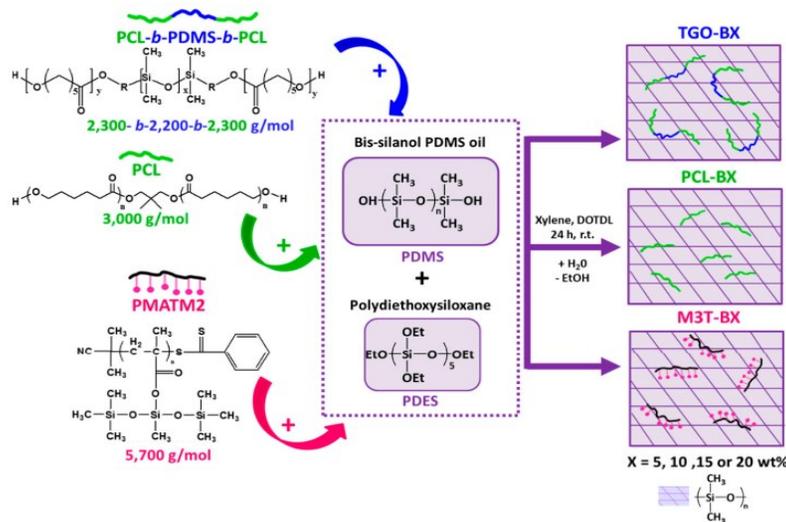


图 3 可水解有机硅改性树脂的制备

Fig. 3 Preparation of hydrolyzable silicone modified resin

在硅氧改性丙烯酸树脂基低表面能自抛光防污涂层的研究方面取得了较好的成果,如通过将2-甲基乙烯-1,3-二氧戊烷、叔丁基硅烷甲基丙烯酸与甲基丙烯酸甲酯开环聚合,可合成出具有可降解主链和可水解侧链的有机硅丙烯酸共聚物^[27-29]. Galhenage 等人^[30]提出将硅油掺入聚氨酯中合成硅烷聚氨酯涂层,使污损生物更容易脱附,同时充分发挥了聚氨酯的机械耐久性. Chen 等人^[31]提出,以聚二甲基硅氧烷与环氧树脂反应合成环氧改性聚硅氧烷基树脂,将硅氧烷的防污性与环氧树脂的粘结性相结合,开发出具有优异力学性能和附着性能的防污涂料. 另外,该课题组合成的侧链含有吡啶硼烷的自抛光防污涂料^[32]和两性性硼氟聚合物基自抛光防污涂料^[33],也取得了良好的防污效果. 徐悦等人^[34]合成了一种新型的可降解的低表面能防污涂层,该课题组以丙交酯、甲基丙烯酸十二氟庚酯为主要原料,合成了一种含氟的可降解树脂,可降解酯键的引入不仅使得制备的涂层具有降解性能,而且还能够在海水中形成自更新表面.

与传统的自抛光防污涂料相比,低表面能自抛光防污涂料目前尚未得到商业化大规模生产,主要原因是该类防污涂料普遍存在力学性能较差、附着

力不牢的问题,以及生产成本较高、价格相对丙烯酸锌/铜树脂较贵,并且涂料的施工和重涂问题到目前还没有较好的解决方法.

3.2 含抗菌剂的自抛光防污涂料

含杀生功能基团的自抛光防污涂料,是指涂料中的成膜物为侧链上含有杀生活性功能基团的共聚物,其可通过水解释放到海洋环境中而实现树脂自身的高防污活性^[35]. 水解具有杀生活性的基团包括四芳基硼酸四烷基铵络合物、N-甲基丙烯酸咪唑、甲基丙烯酸-2,4,6-三溴苯酯等^[36],另外席夫碱、酰胺基及亚砷酸酯型乙烯基聚合物也具有明显的杀生活性^[35, 37]. 通过分析天然辣素结构,合成出具有辣素衍生结构的酰胺衍生物N-(4-羟基-3-甲氧基苄基)丙烯酰胺(HMBA),并与单体共聚制成含辣素衍生结构的丙烯酸树脂,该树脂具有良好的防污活性^[38-39]. 在上述基础上又通过构效关系,研究合成出多种含辣素衍生结构的单体及聚合物,这些聚合物都表现出较好的防污性能^[35, 40]. Coneski 等人^[41]合成了以乙二醇改性硅烷与季铵盐杀菌剂交联的聚氨酯自抛光涂层(图4),用具有较低毒性的QAS结构代替涂层中的TBT,同时引入具有水解性能的硅烷酯,并指出材料的初始水解与吸水率

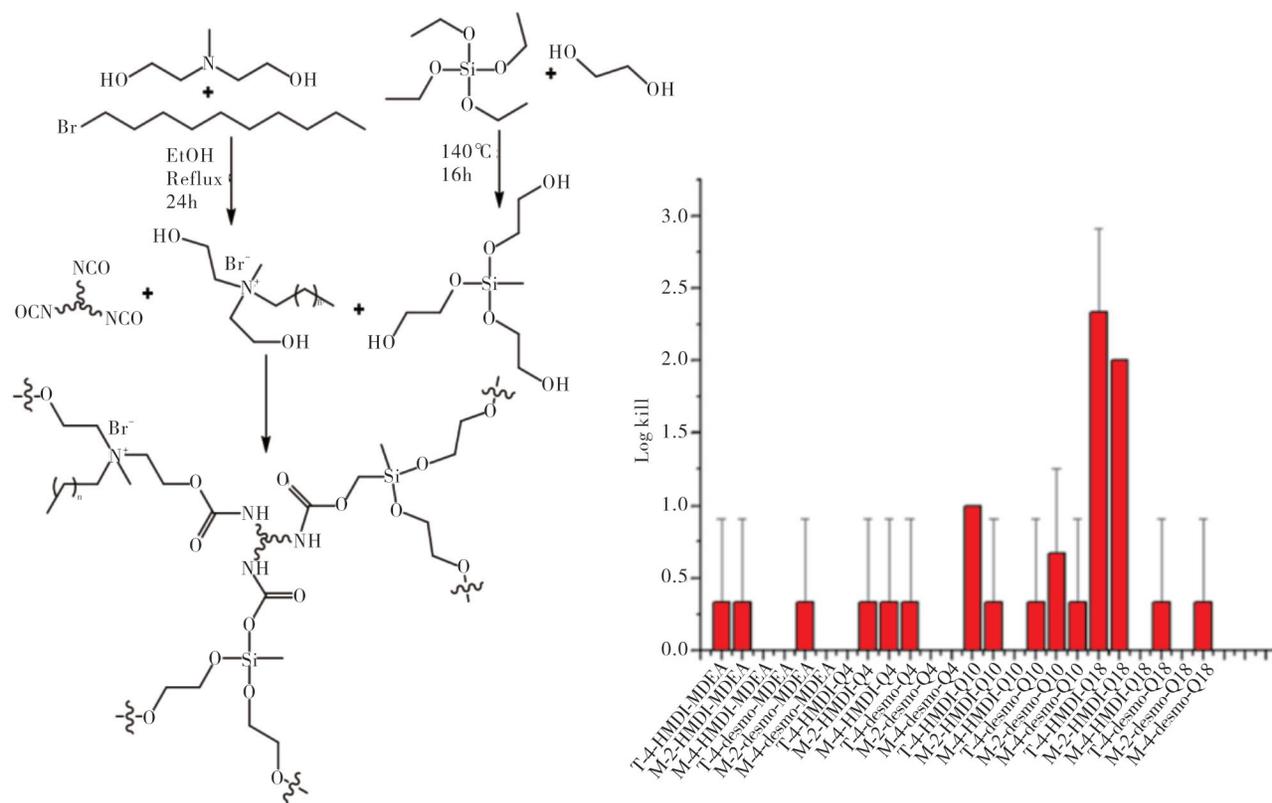


图4 含硅酸盐交联剂、异氰酸酯和季铵盐杀菌剂的自抛光聚氨酯的合成及杀菌性

Fig. 4 Synthesis and bactericidal properties of self-polishing polyurethane containing silicate crosslinking agent, isocyanate and quaternary ammonium salt bactericide

密切相关,短期内的水解与杀菌剂渗出都较慢,但随着进一步水解,不同涂层的自抛光情况出现明显差异。

除此之外,在防污涂料中添加环境友好并且高效广谱的天然防污剂也是一种选择。潘健森等人^[42]将三种主链降解型聚丙烯酸锌树脂与天然防污剂复配,制备出了天然产物基无铜自抛光防污涂料。实验结果表明,链降解型聚丙烯酸锌树脂可以作为天然防污剂的载体,能够实现天然防污剂的可控稳定释放,对应的防污涂料在经过3个月的浅海浸泡实验后表现出优异的防污性能。

3.3 生物降解型自抛光防污涂料

生物降解型自抛光防污涂料是指除了在水的作用下发生侧链的水解外,在自然界中的微生物或动植物体内酶的作用下还能够发生生物降解的一类防污涂料。该类防污涂料由于具有环境友好特性而备受关注,具有良好的发展空间和应用前景。

生物降解型树脂分为生化树脂、天然树脂和合成树脂。生化树脂主要是指由生物体产生的树脂,如3-聚羟基丁酸酯等;天然树脂,主要包括植物产生的淀粉、纤维素及动物产生的壳聚糖等;合成树脂,主要包括聚酯树脂、聚酰胺树脂、聚氨基酸树脂、聚乳酸树脂等。由于天然树脂和生化树脂不容易直接在防污涂料中应用,所以多采用人工合成来设计结构较理想的生物降解型树脂^[43-45]。

Abid等人^[46]利用4,4'-亚甲基双丙酯和聚甲基

醚二醇改性聚(ϵ -己内酯-L-丙交酯)来制备可生物降解的聚氨酯时发现,丙交酯的引入降低了球晶尺寸并改善了可降解聚氨酯的水解降解性能,且该涂层无毒、耐久性好,可用于海洋防污。Yang等人^[47]将主聚合物链(聚甲基丙烯酸甲酯)通过可降解片段聚 ϵ -己内酯桥接,利用可逆络合介导的聚合成功制备出高支化共聚物,该共聚物的降解速率随可降解聚 ϵ -己内酯片段含量的增加而增大,结果表明该共聚物具有良好的防污性能。对生物降解型树脂进行了相关尝试并取得了较好的研究成果,提出的主链降解、侧链水解的树脂得到了国际同行的认可,在进行聚氨酯类树脂合成时,成功的将具有降解型的树脂和优异粘附力的聚氨酯结合起来,制备了降解速度可调的聚氨酯树脂^[44,48]。为了提高聚氨酯的自抛光大速率,还对加入从海洋细菌体内提取到的天然化合物丁烯内酯与松香进行了研究^[49]。Chen等人^[50]采用两部缩聚反应合成含有可降解聚碳酸酯连段的聚氨酯,并通过石英晶体微天平证明该树脂能进行酶促降解。Xu等人^[51]研究合成了葡聚糖醛和羧甲基壳聚糖两种多糖,通过亚胺键诱导的逐层沉积,构建了自抛光防污抗菌多层膜,与传统的多层膜相比,自抛光多层膜在暴露于高浓度细菌环境中时表现出更好的防污和抗菌效果。Jo等人^[52]采用自由基聚合方法合成了含叔胺的聚丙烯酸-b-聚氨酯-b-聚丙烯酸三嵌段共聚物,很好的解决了铵盐基丙烯酸酯聚合物在完全溶解之前的膨胀问题(图5),表现出优

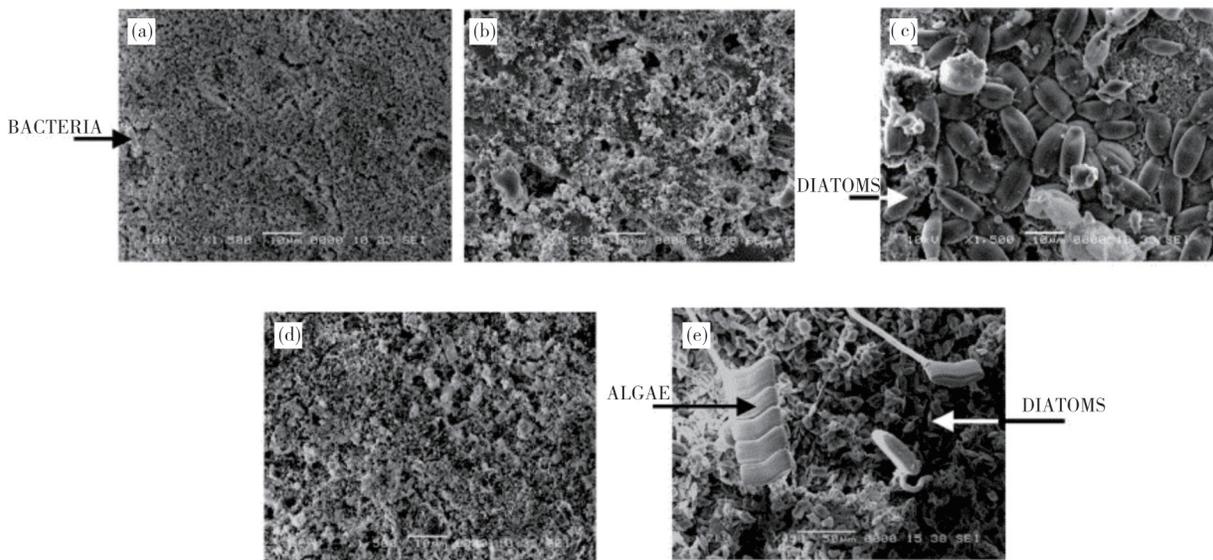


图5 防污涂料实海浸泡3周后的SEM图像

(a)PMMS-PBMA+松香涂料;(b)PMMA+TBT涂料;(c)P(CL-VL);(d)P(PA-RA-IPA);(e)空白对照

Fig. 5 SEM image of antifouling coating after soaking in the sea for 3 weeks

(a) PMMS-PBMA+rosin coating;(b) PMMA+TBT coating;(c) P(CL-VL);(d) P(PA-RA-IPA);(e) blank control

秀的自抛光性能。但截至目前,关于生物降解型树脂和防污涂料的研究仍处在初级阶段,离市场化应用仍有长远的距离。

3.4 纳米改性自抛光防污涂料

纳米复合防污涂料主要分为两种:一是将自身具有抗菌或防污能力的纳米粒子(如纳米银粒子、纳米氧化亚铜离子、纳米氧化锌离子等),直接添加到防污涂料的配方中^[53-54];二是在纳米材料(如介孔二氧化硅纳米胶囊)中装载防污剂,从而控制防污剂的渗出率 and 环境影响^[55-56]。但是在实际的研究过程中,如何解决纳米粒子装载量和精确装载的问题,以及长期保持一定的释放浓度,同时还要考虑到其制造成本,在这些方面的研究较少。因此,添加形式是现阶段中研究较多的方法,而纳米改性自抛光防污涂料就属于这种。

Punitha 等人^[57]合成了基于聚乙二醇的银纳米复合材料并发现:在聚合物基质的界面处具有银纳米颗粒,抑菌实验中细菌可以与银直接接触,从而获得最佳的抗菌和防污性能;由于其自清洁能力,实船试验表明环氧纳米杂化防污涂层具有较好的防污保护性能。Wang 等人^[58]合成了季铵盐改性 SiO₂ 纳米粒子(QAS-SiO₂),并将其引入自抛光聚合物中,制备出具有自更新能力、微纳米结构形貌和杀菌功能的涂层。该课题组^[59]还将海水响应性聚合物改性二氧化硅纳米颗粒嵌入自抛光聚合物基质中,从而制备出一种可愈合的水下超疏油的涂层,在不需要任何附加条件的情况下,涂层能够模拟海洋生物的自我更新能力,同时增强了拒油性,并赋予了表面优异的抗蛋白质吸附特性,另外还提高了涂层的耐久性。Zhao 等人^[60]首先制备了可水解聚硅氧烷侧链具有自抛光能力和低表面能的聚丙烯酸酯-聚硅氧烷船用涂料,在此复合涂层中添加了 TiO₂ 纳米粒子,由于聚硅氧烷的低表面能和自镀层的特性,再结合纳米 TiO₂ 的抑制细菌生长和细胞毒性作用,涂层阻止了生物膜的粘附。刘超等人^[61]利用三种不同粒径的纳米氧化锌和纳米石墨烯对无锡自抛光防污涂料进行了改性研究,实验结果表明:纳米石墨烯的加入增强了涂层的粘结强度,而纳米颗粒的少量加入提高了铜离子的释放速率,显著提高了自抛光防污涂层的防污性能。Dustebek 等人^[62]利用碳纳米管表现出的高抗拉强度、高导电性、柔韧性和弹性等优异性能,将其添加到防污涂料中以延长其使用寿命,

实验结果表明在防污涂料中加入 0.5% 和 0.7% 的多壁碳纳米管,可显著提高涂料的抗冲击性能。

4 结语

海洋生物污损是制约海洋开发利用最主要的影响因素之一,开发环境友好型海洋防污涂料是必然趋势。无锡自抛光防污涂料尽管具有较好的防污效果,然而在远洋船舶的使用上依然存在较大的局限性,如抛光速率不稳定和难以实现在海水和淡水中的兼容,以及仍大量使用氧化亚铜防污剂等问题。

解决树脂抛光速率不稳定是下一步自抛光防污涂料首要面临的问题,以可生物降解树脂为基础的自抛光防污涂料在海洋环境中能够实现逐步降解,其对海洋环境危害小,在未来具有很大的发展空间。除此外,防污性能的提升也迫在眉睫,因此,自抛光防污涂料的研究任重而道远。

参考文献:

- [1] CALLOW J A, CALLOW M E. Trends in the development of environmentally friendly fouling-resistant marine coatings[J]. *Nature Communications*, 2011,2(1):244.
- [2] LACOSTE E, MAZOUNI N G. Biofouling impact on production and ecosystem functioning: A review for bivalve aquaculture[J]. *Reviews in Aquaculture*, 2015, 7(3):187-196.
- [3] FITRIDGE I, DEMPSTER T, GUENTHER J, et al. The impact and control of biofouling in marine aquaculture: A review [J]. *Biofouling*, 2012, 28 (7) : 177-221.
- [4] 段继周,刘超,刘会莲,等.海洋水下设施生物污损及其控制技术研究进展[J]. *海洋科学*, 2020, 44 (8) : 162-177.
- [5] 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.
- [6] CHAMBERS L D, STOKES K R, WALSH F C, et al. Modern approaches to marine antifouling coatings [J]. *Surface and Coatings Technology*, 2006,201(6) : 3642-3652.
- [7] MONTERMOSO J C, ANDREWS T M, MARINELLI L P. Polymers of tributyltin acrylate esters [J]. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 2010,32(125): 523-525.

- [8] ALMEIDA E, DIAMANTINO T C, SOUSA O. Marine paints: The particular case of antifouling paints [J]. *Progress in Organic Coatings*, 2007, 59(1): 2-20.
- [9] 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(2): 75-104.
- [10] BETTIN C, OEHLMANN J, STROBEN E. TBT-induced imposex in marine neogastropods is mediated by an increasing androgen level [J]. *Helgoländer Meeresuntersuchungen*, 1996, 50(3): 299-317.
- [11] ANTIZAR-LADISLAO B. Environmental levels, toxicity and human exposure to tributyltin (TBT)-contaminated marine environment: A review [J]. *Environment International*, 2008, 34(2): 292-308.
- [12] EVANS S M, LEKSONO T, MCKINNEL P D. Tributyltin pollution: A diminishing problem following legislation limiting the use of TBT-based anti-fouling paints [J]. *Marine Pollution Bulletin*, 1995, 30(1): 14-21.
- [13] CHEN R, LI Y, YAN M, et al. Synthesis of hybrid zinc/silyl acrylate copolymers and their surface properties in the microfouling stage [J]. *RSC advances*, 2016, 6(17): 13858-13866.
- [14] BRESSY C. 18-Tin-free self-polishing marine antifouling coatings [J]. *Advances in Marine Antifouling Coatings and Technologies*, 2009, 18(1): 445-491.
- [15] 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(3): 150-158.
- [16] KIIL S, WEINELL C E, PEDERSEN M S, et al. Analysis of self-polishing antifouling paints using rotary experiments and mathematical modeling [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2001, 40(18): 3906-3920.
- [17] 刘志良. 内忧外患国产船舶涂料何去何从 [J]. *船舶经济贸易*, 2009(10): 11.
- [18] 王健, 张霁. "涂料十年"之八: 节能减排—船舶涂料的发展 [J]. *中国涂料*, 2012, 27(11): 19.
- [19] 周海锋. 佐敦涂料助推中国船舶工业发展 [J]. *船舶工程*, 2017, 39(8): 1-3.
- [20] 雪. 海虹老人推出新型防污涂料产品 [J]. *新型建筑材料*, 2017, 44(12): 4.
- [21] 张华禄. 氟硅自抛光防污树脂的制备及性能研究 [D]. 南昌: 江西科技师范大学, 2015.
- [22] 王强. 基于有机硅低表面能防污涂料的合成及其防污应用性能研究 [D]. 青岛: 中国海洋大学, 2010.
- [23] MARTINELLI E, GUNES D, WENNING B M, et al. Effects of surface-active block copolymers with oxyethylene and fluoroalkyl side chains on the antifouling performance of silicone-based coatings [J]. *Biofouling*, 2016, 32(1): 81-93.
- [24] 于雪艳, 陈正涛, 王科, 等. 含氟丙烯酸硅酯自抛光防污涂料的研制 [J]. *化工新型材料*, 2017, 45(8): 257-259.
- [25] SEBASTIN A Y, MOHANTY S, NAYAK S K. Synthesis and characterization of eco-friendly siloxane: emifluorinated polyurethane coatings for underwater application [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2019, 139(27): 47720.
- [26] BRESSY C, HELLIO C, NGUYEN M N, et al. Optimized silyl ester diblock methacrylic copolymers: A new class of binders for chemically active antifouling coatings [J]. *Progress in Organic Coatings*, 2014, 77(3): 655-673.
- [27] 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*, 2017, 54(39): 9559-9565.
- [28] MA C, YANG H, ZHOU X, et al. Polymeric material for anti-biofouling [J]. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 2012, 100(1): 31-35.
- [29] 叶章基, 陈珊珊, 吴堃, 等. 主链降解型聚丙烯酸硅烷酯基自抛光防污涂料的研制 [J]. *涂料工业*, 2018, 48(7): 25-32.
- [30] GALHENAGE T P, HOFFMAN D, SILBERT S D, et al. Fouling-release performance of silicone oil-modified siloxane-polyurethane coatings [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2016, 42(8): 29025-29036.
- [31] SUN X, CHEN R, GAO X, et al. Fabrication of epoxy modified polysiloxane with enhanced mechanical properties for marine antifouling application [J]. *European Polymer Journal*, 2019, 117: 75-85.
- [32] LI Y, CHEN R, FENG Y, et al. Antifouling behavior of self-renewal acrylate boron polymers with pyridine-diphenylborane side chains [J]. *New Journal of Chemistry*, 2018, 42(24): 19908-19916.
- [33] LI Y, CHEN R, FENG Y, et al. Synthesis of amphiphilic acrylate boron fluorinated polymers with antifouling behavior [J]. *Industrial and Engineering*

- Chemistry Research, 2019, 58(19): 8016-8025.
- [34] 徐悦. 可降解型低表面能防污涂层的制备及其在海洋防污中的应用[D]. 海口: 海南大学, 2019.
- [35] IWAO O. General aspects of tin-free antifouling paints. [J]. Chemical Reviews, 2003, 103(9): 3431-3448.
- [36] 倪春花, 于良民, 赵海洲, 等. 防污涂料及其防污性能的评价方法[J]. 上海涂料, 2010, 48(1): 29-32.
- [37] 于良民, 李昌诚, 姜晓辉, 等. 一种防污涂层防污性能的室内挂板评价方法: 中国: CN1793910 A[P]. 2009-09-16.
- [38] 曹京宜, 于良民, 杨延格, 等. 含辣素功能结构丙烯酸树脂的制备及其在渔网防污涂料中的应用研究[J]. 中国涂料, 2019, 34(5): 25-29.
- [39] 赵海洲, 倪春花, 于良民, 等. 侧链悬挂辣素衍生结构丙烯酸树脂的合成及抗菌性能研究[J]. 功能材料, 2018, 49(07): 7134-7137.
- [40] 姜晓辉, 潘永萍, 丛巍巍, 等. 双苯甲酰胺类辣素结构化合物的合成、抑菌及防污性能[J]. 中国海洋大学学报: 自然科学版, 2018, 48(2): 79-84.
- [41] CONESKI P N, WEISE N K, FULMER P A, et al. Development and evaluation of self-polishing urethane coatings with tethered quaternary ammonium biocides [J]. Progress in Organic Coatings, 2013, 76 (10) : 1376-1386.
- [42] 潘健森, 谢庆宜, 马春风, 等. 天然产物基无铜自抛光防污涂层的制备与性能[J]. 中国表面工程, 2019, 32(4): 109-114.
- [43] 徐经委, 于良民, 李霞, 等. 自抛光防污涂层及评价技术的发展[J]. 涂料工业, 2011, 41(12): 62-66.
- [44] 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.
- [45] 余浩杰, 丛巍巍, 桂泰江, 等. 防污涂料的发展及生物降解型防污涂料的研究[J]. 化工新型材料, 2013, 41(2): 4-6.
- [46] ABID A, LINA S, JIANKUN H, et al. Synthesis and characterization of caprolactone based polyurethane with degradable and antifouling performance [J]. Chinese Journal of Chemical Engineering, 2021, 42: 299-306.
- [47] YANG H, HE C, QIAN Z, et al. Highly branched copolymers with degradable bridges for antifouling coatings. [J]. ACS applied materials and interfaces, 2020, 12(14): 16849-16855.
- [48] MA C, XU L, XU W, et al. Degradable polyurethane for marine anti-biofouling. [J]. Journal of Materials Chemistry, 2013, 24 (1): 3099-3106.
- [49] 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.
- [50] CHEN Y, LIU Z, HAN S, et al. Poly (propylene carbonate) polyurethane self-polishing coating for marine antifouling application [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2016, 133(28): 43667-43676.
- [51] XU G, LIU P, PRANANTYO D, et al. Dextran- and chitosan-based antifouling, antimicrobial adhesion, and self-polishing multilayer coatings from pH-responsive linkages-enabled layer-by-layer assembly [J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2018, 6 (3) : 3916-3926.
- [52] JO J, KO H, KIM B, et al. Micellar core-shell-type acrylic-polyurethane hybrid materials with self-polishing property [J]. Composite Interfaces, 2016, 23 (8): 767-805.
- [53] GU J, LI L, HUANG D, et al. Synthesis of graphene@cuprous oxide nanocomposite incorporated marine antifouling coating with elevated antifouling performance [J]. Open Journal of Organic Polymer Materials, 2019, 9(3): 47-62.
- [54] YEE M S, KHIEW P, CHIU W S, et al. Green synthesis of graphene-silver nanocomposites and its application as a potent marine antifouling agent [J]. Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, 2016, 148: 392-401.
- [55] FIGUEIREDO J, OLIVEIRA T, FERREIRA V, et al. Toxicity of innovative anti-fouling nano-based solutions to marine species [J]. Environmental science. Nano, 2019, 6(5): 1418-1429.
- [56] 刘超, PRIYOTOMO G, 孙佳文, 等. 纳米粒子改性无锡自抛光防污漆的研究[C]//第十届全国腐蚀大会论文汇编. 北京: 中国工程院, 中国腐蚀与防护学会, 2019.
- [57] PUNITHA N, SARAVANAN P, MOHAN R, et al. Antifouling activities of β -cyclodextrin stabilized peg based silver nanocomposites [J]. Applied Surface Science, 2017, 392(15): 126-134.
- [58] WANG D, XU J, YANG J, et al. Preparation and synergistic antifouling effect of self-renewable coatings containing quaternary ammonium-functionalized SiO₂ nanoparticles [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2020, 563: 261-271.
- [59] WANG D, LIU H, YANG J L, et al. Seawater-induced healable underwater superoleophobic antifouling coatings [J]. ACS Applied Materials and

- Interfaces, 2019, 11(1): 1353-1362.
- [60] ZHAO X, HAO H, DUAN Y. A Self-polishing polyacrylate-g-polysiloxane paint for marine antifouling application[J]. Polymer Science, Series A, 2020, 62(3): 184-195.
- [61] 刘超, 郑萌, PRIYOTOMOGADANG, 等. 纳米材料改性自抛光海洋防污涂料的制备与性能[J]. 水利水电技术, 2021, 52(3): 1-10.
- [62] DUSTEBEK J, KANDEMIR-CAVAS C, NITODAS S F, et al. Effects of carbon nanotubes on the mechanical strength of self-polishing antifouling paints [J]. Progress in Organic Coatings, 2016, 98: 18-27.

Research progress of new tin-free self-polishing marine antifouling coatings

AN Xuelian, DONG Wenjian, YANG Xiangchun, LI Xia, YU Liangmin, NI Chunhua

Key Laboratory of Marine Chemistry Theory and Technology of Ministry of Education, Ocean University of China, Qingdao 266100

Abstract: Tin-free self-polishing antifouling coating is the most widely used marine antifouling coating after organic tin self-polishing antifouling coating. It is a hot spot in the research and development of new antifouling coatings at present. In view of this, the antifouling mechanism and antifouling characteristics of self-polishing antifouling coatings were summarized, the application status of tin-free self-polishing antifouling coatings was listed, several new tin-free self-polishing antifouling coatings and their research progress were introduced in detail, and the development prospect and possible development direction of tin-free self-polishing antifouling coatings were put forward.

Key words: marine antifouling; low surface energy; biodegradation; nano material modification; self-polishing coating

(上接第 392 页)

Study on degreasing behavior of lanthanum strontium manganite (LSM) spherical particles

BAI Pingping^{1,2}, ZENG Yaofa¹, REN Xiaodong¹, TONG Peiyun^{1,2}, ZHU Liu^{1,2}

1. Vital Thin Film Materials (Guangdong) Co., Ltd, Qingyuan 511517, China; 2. National Engineering and Technology Research Center for Rare Metals of Guangdong Vital Material Co., Ltd, Qingyuan 511517, China

Abstract: Raw materials, La_2O_3 , SrCO_3 and MnO_2 , were used to obtain lanthanum strontium manganite (LSM) spherical particles with unstable structure by ball milling and spray drying. LSM spherical particles need to be degreased at low temperature to eliminate organic inside the particles. Both weight loss and heat change of curve of LSM spherical particles between 0-1300 °C were analyzed by TGA-DSC and determine the degreasing temperature range, in order to study the behavior change of unstable LSM spherical particles during degreasing process. Then degreasing temperature, heating rate and holding time were determined by experiments. The results show that degreasing temperature is 550 °C, the heating rate is less than 5 °C/min and the holding time is 4 h, the spherical appearance of LSM spherical particles is not damaged and the organic can be effectively removed.

Key words: lanthanum strontium manganite (LSM); spherical particle; degreasing