



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 109735230 A

(43)申请公布日 2019.05.10

(21)申请号 201910063421.1

(22)申请日 2019.01.23

(71)申请人 西北工业大学深圳研究院

地址 518000 广东省深圳市南山区粤海街  
道高新技术产业园南区虚拟大学园A  
座3楼315室

(72)发明人 叶谦 何宝罗 刘淑娟 周峰

(74)专利代理机构 西安铭泽知识产权代理事务  
所(普通合伙) 61223

代理人 李振瑞

(51)Int.Cl.

C09D 183/10(2006.01)

C09D 5/16(2006.01)

C08G 77/42(2006.01)

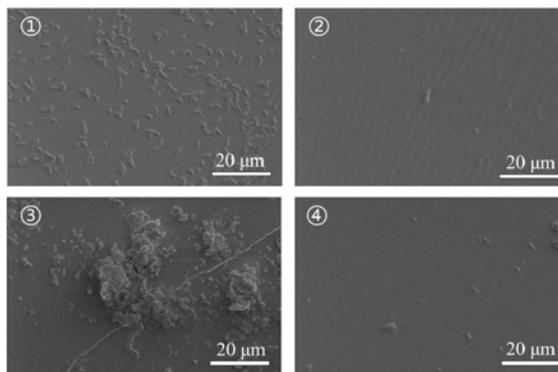
权利要求书1页 说明书5页 附图2页

(54)发明名称

一种两性聚合物基海洋防污表面及其制备方法

(57)摘要

本发明属于海洋生物无损防护技术领域,具体涉及一种两性聚合物基海洋防污表面及其制备方法,通过设计并制备含有降冰片烯结构的两性离子的单体,然后在Grubbs催化剂催化下,通过表面引发开环易位聚合的方法引发在改性的聚二甲基硅氧烷表面接枝两性聚合物,即可得到防污表面。本发明操作简便,获得的聚合物接枝密度高,具有良好的海洋防污的效果。



1. 一种两性聚合物基海洋防污表面的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

S1、含有降冰片烯结构的两性离子单体制备:

将降冰片烯酸和羟烷基咪唑发生酯化反应后,再与1,3-丙烷磺内酯发生开环得到两性离子单体,其中降冰片烯酸和羟烷基咪唑的摩尔比为1:1.1~1.2;降冰片烯酸和1,3-丙烷磺内酯的摩尔比为1:1~1.2;

S2、改性聚二甲基硅氧烷的制备:

将降冰片烯酸丁烯酯与聚二甲基硅氧烷预聚体以一定比例混合,充分搅拌后,固化成膜即可得到改性聚二甲基硅氧烷,其中降冰片烯酸丁烯酯与聚二甲基硅氧烷预聚体的质量比为1:10~20;

S3、海洋防污的表面的制备:

在Grubbs催化剂催化下,将改性聚二甲基硅氧烷通过表面引发开环易位聚合的方法引发含降冰片烯结构的两性离子单体聚合,即可得到两性聚合物基海洋防污表面。

2. 如权利要求1所述的一种两性聚合物基海洋防污表面的制备方法,其特征在于,S1中,羟烷基咪唑为羟乙基咪唑、羟丙基咪唑、羟丁基咪唑中的一种;反应溶剂为二氯甲烷、三氯甲烷、1,2-二氯乙烷中的一种或多种。

3. 如权利要求2所述的一种两性聚合物基海洋防污表面的制备方法,其特征在于,S1中,降冰片烯酸和羟烷基咪唑酯化反应的温度为0~20℃,反应时间为18~36h。

4. 如权利要求1所述的一种两性聚合物基海洋防污表面的制备方法,其特征在于,S1中,降冰片烯酸和羟烷基咪唑发生酯化反应后,再与1,3-丙烷磺内酯开环反应的溶剂是浓度为0.1g/ml~0.5g/ml的乙腈,反应温度为室温,反应时间为24~48h。

5. 如权利要求1所述的一种两性聚合物基海洋防污表面的制备方法,其特征在于,S2中,固化成膜的温度为60~100℃,时间2~6h。

6. 如权利要求1所述的一种两性聚合物基海洋防污表面的制备方法,其特征在于,S3中,Grubbs催化剂为Grubbs钌卡宾络合物。

7. 如权利要求6所述的一种两性聚合物基海洋防污表面的制备方法,其特征在于,Grubbs催化剂浓度为1~5毫克/毫升。

8. 如权利要求7所述的一种两性聚合物基海洋防污表面的制备方法,其特征在于,Grubbs催化剂与两性离子单体的质量比为1:50~1:300。

9. 如权利要求8所述的一种两性聚合物基海洋防污表面的制备方法,其特征在于,改性聚二甲基硅氧烷通过表面引发开环易位聚合的方法引发含降冰片烯结构的两性离子单体聚合时,所用溶剂为N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺、N-甲基吡咯烷酮、二氯甲烷中的一种或多种,聚合反应时间为15min~2h,反应温度为室温。

10. 如权利要求1所制备得到的两性聚合物基海洋防污表面。

## 一种两性聚合物基海洋防污表面及其制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明属于海洋生物无损防护技术领域,具体涉及一种两性聚合物基海洋防污表面及其制备方法。

### 背景技术

[0002] 海洋污损生物是指附着在船底和海洋设备表面的动物、植物和微生物总称。随着人们对于海洋资源的不断利用,海洋生物污损所造成的经济问题以及社会问题也日益严重。受到海洋生物污染的设备众多,包括船底、管道、堤坝、海底电缆、海底隧道、浮桥以及网具等等。其污染造成的影响范围也很广,如增加船舶的航行阻力和燃料的消耗;增加船舶清理维修的次数;造成海上平台设施的信号失真;形成海底管道的堵塞;堵塞捞补装置的网孔等。因此,消除海洋生物的污损,对于我国海洋事业的发展具有重要的战略意义。

[0003] 目前,防止海洋生物污损的主要手段是喷涂防污涂料。然而,传统防污涂料由于其释放出的毒性和重金属离子,对海洋生态环境造成了严重的破坏,在国际上,已被逐渐禁止使用。海洋防污涂料正从高污染型向环境友好型的方向转变,其中,聚合物刷因为其在材料改性方面的突出作用而被人们所关注。其原理是:通过原子转移自由基聚合(ATRP),开环易位聚合(ROMP)等聚合方法,在材料表面接枝聚合物刷,从而影响生物的粘附、生长与繁殖,并通过调控聚合物刷的物化性质和结构来控制生物的粘附生长。目前已报道的防污聚合物主要种类包括:聚乙二醇及其衍生物、两性聚合物、吡啶、季铵盐等。其中,含有两性离子的聚合物凭借其优异的抗蛋白吸附作用而受到研究者的广泛关注,目前将两性离子聚合物应用于海洋防污表面尚未报道。

### 发明内容

[0004] 本发明的目的是提供两性聚合物基海洋防污表面及其制备方法,以解决上述背景技术中所提出的问题。

[0005] 本发明的目的是提供一种两性聚合物基海洋防污表面的制备方法,包括以下步骤:

[0006] S1、含有降冰片烯结构的两性离子单体制备:

[0007] 将降冰片烯酸和羟烷基咪唑发生酯化反应后,再与1,3-丙烷磺内酯发生开环得到两性离子单体,其中降冰片烯酸和羟烷基咪唑的摩尔比为1:1.1~1.2;降冰片烯酸和1,3-丙烷磺内酯的摩尔比为1:1~1.2;

[0008] S2、改性聚二甲基硅氧烷的制备:

[0009] 将降冰片烯酸丁烯酯与聚二甲基硅氧烷预聚体以一定比例混合,充分搅拌后,固化成膜即可得到改性聚二甲基硅氧烷,其中降冰片烯酸丁烯酯与聚二甲基硅氧烷预聚体的质量比为1:20~1:100;

[0010] S3、海洋防污的表面的制备:

[0011] 在Grubbs催化剂催化下,将改性聚二甲基硅氧烷通过表面引发开环易位聚合的方

法引发含降冰片烯结构的两性离子单体聚合,即可得到两性聚合物基海洋防污表面。

[0012] 优选地,上述两性聚合物基海洋防污表面的制备方法,S1中,羟烷基咪唑为羟乙基咪唑、羟丙基咪唑、羟丁基咪唑中的一种,反应溶剂为二氯甲烷、三氯甲烷、1,2-二氯乙烷中的一种或多种。

[0013] 优选地,上述两性聚合物基海洋防污表面的制备方法,S1中,降冰片烯酸和羟烷基咪唑酯化反应的温度为0~20℃,反应时间为18~36h。

[0014] 优选地,上述两性聚合物基海洋防污表面的制备方法,S1中,降冰片烯酸和羟烷基咪唑发生酯化反应后,再与1,3-丙烷磺内酯开环反应的溶剂是浓度为0.1g/ml~0.5g/ml的乙腈,反应温度为室温,反应时间为24~48h。

[0015] 优选地,上述两性聚合物基海洋防污表面的制备方法,S2中,固化成膜的温度为60~100℃,时间2~6h。

[0016] 优选地,上述两性聚合物基海洋防污表面的制备方法,S3中,Grubbs催化剂为Grubbs钌卡宾络合物。

[0017] 优选地,上述两性聚合物基海洋防污表面的制备方法,S3中,Grubbs催化剂浓度为1~5毫克/毫升。

[0018] 优选地,上述两性聚合物基海洋防污表面的制备方法,S3中,Grubbs催化剂与两性离子单体的质量比为1:50~1:300。

[0019] 优选地,上述两性聚合物基海洋防污表面的制备方法,改性聚二甲基硅氧烷通过表面引发开环易位聚合的方法引发含降冰片烯结构的两性离子单体聚合时,所用溶剂为N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺、N-甲基吡咯烷酮、二氯甲烷中的一种或多种,聚合反应时间为15min~2h,反应温度为室温。

[0020] 本发明还保护由上述两性聚合物基海洋防污表面的制备方法制备得到的两性聚合物基海洋防污表面。

[0021] 与现有技术相比,本发明一种两性聚合物基海洋防污表面及其制备方法,具有以下有益效果:

[0022] 本发明操作简便,成本低,将改性聚二甲基硅氧烷通过表面引发开环易位聚合的方法引发含降冰片烯结构的两性离子单体聚合得到的两性聚合物基海洋防污表面,获得的聚合物接枝密度高,具有良好的海洋防污的效果。

[0023] 另外,与背景技术中所提及通过喷涂防污涂料防止海洋生物污损的方法,由于其释放出的毒性和重金属离子,对海洋生态环境造成了严重的破坏的问题,本发明环保、污染小。

## 附图说明

[0024] 图1为所制备的PDMS表面进行抗菌性能及抗藻类粘附SEM图,

[0025] 其中①大肠杆菌-PDMS,②大肠杆菌-PDMS-两性离子,③金黄色葡萄球菌-PDMS,④金黄色葡萄球菌-PDMS-两性离子;

[0026] 图2为表面藻类粘附结果的SEM图,

[0027] 其中①杜氏藻-PDMS,②杜氏藻-PDMS-两性离子,③紫球藻-PDMS,④紫球藻-PDMS-两性离子;

[0028] 图3为本发明改性分子结构图；

[0029] 图4为本发明两性离子单体结构图。

### 具体实施方式

[0030] 下面结合具体实施例对本发明进行详细说明,但不应理解为本发明的限制。下列实施例中未注明具体条件的实验方法,通常按照常规条件操作,由于不涉及发明点,故不对其步骤进行详细描述。

[0031] 实施例1

[0032] 本实施例提供一种两性聚合物基海洋防污表面的制备方法,包括以下步骤:

[0033] S1、两性离子单体制备:

[0034] 取1.38g降冰片烯酸和1.34g羟乙基咪唑加入100ml圆底烧瓶中,加入50ml二氯甲烷搅拌溶解,然后加入1.86g的N,N-二环己基碳二亚胺和0.06g的4-二甲基氨基吡啶。反应的温度控制在0℃,24小时后反应结束,将沉淀物过滤除去,所得溶液依次用水,碳酸氢钠和氯化钠的饱和溶液洗涤,干燥后减压蒸馏除去溶剂。然后向第一步产物中加入1.46g的1,3-丙烷磺内酯,和4ml乙腈,室温下反应48小时后,加入乙醚析出白色固体,室温干燥得到两性离子单体。

[0035] S2、改性聚二甲基硅氧烷(PDMS)的制备:

[0036] 取PDMS预聚体10g,加入降冰片烯酸丁烯酯0.5g,固化剂1g,强力搅拌15分钟,使之充分混合,抽真空消除PDMS内部气泡,倒入模具中,80℃下固化3小时,即得降冰片烯酸丁烯酯改性的PDMS薄膜。

[0037] S3、海洋防污的表面的制备:

[0038] 氩气气氛下,10ml N,N-二甲基甲酰胺溶液中,加入Grubbs催化剂10mg,搅拌溶解得到催化剂溶液。将改性的PDMS放入催化剂溶液中,静置15分钟,取出后用二氯甲烷快速冲洗表面两次。先随后将PDMS薄膜放入两性离子单体溶液中(两性离子单体500mg溶解在10ml的N,N-二甲基甲酰胺),静置反应2小时,取出后,用二氯甲烷快速冲洗表面以除去吸附的单体,晾干后即得两性聚合物接枝的防污表面。

[0039] 实施例2

[0040] S1、两性离子单体制备:

[0041] 取1.38g降冰片烯酸和1.23g羟乙基咪唑加入100ml圆底烧瓶中,加入50ml二氯甲烷搅拌溶解,然后加入1.86g的N,N-二环己基碳二亚胺和0.06g的4-二甲基氨基吡啶。反应的温度控制为20℃,18小时后反应结束,将沉淀物过滤除去,所得溶液依次用水,碳酸氢钠和氯化钠的饱和溶液洗涤,干燥后减压蒸馏除去溶剂。然后向第一步产物中加入1.22g的1,3-丙烷磺内酯,和3ml乙腈,室温下反应24小时后,加入乙醚析出白色固体,室温干燥得到两性离子单体。

[0042] S2、改性聚二甲基硅氧烷(PDMS)的制备:

[0043] 取PDMS预聚体10g,加入降冰片烯酸丁烯酯0.2g,固化剂1g,强力搅拌15分钟,使之充分混合,抽真空消除PDMS内部气泡,倒入模具中,90℃下固化2小时,即得降冰片烯酸丁烯酯改性的PDMS薄膜。

[0044] S3、海洋防污的表面的制备:

[0045] 氩气气氛下,5ml N,N-二甲基甲酰胺溶液中,加入Grubbs催化剂10mg,搅拌溶解得到催化剂溶液。将改性的PDMS放入催化剂溶液中,静置10分钟,取出后用二氯甲烷快速冲洗表面两次。先随后将PDMS薄膜放入两性离子单体溶液中(两性离子单体1g溶解在10ml的N,N-二甲基甲酰胺),静置反应30分钟,取出后,用二氯甲烷快速冲洗表面以除去吸附的单体,晾干后即得两性聚合物接枝的防污表面。

[0046] 实施例3

[0047] S1、两性离子单体制备:

[0048] 取1.38g降冰片烯酸和1.34g羟乙基咪唑加入100ml圆底烧瓶中,加入50ml二氯甲烷搅拌溶解,然后加入1.86g的N,N-二环己基碳二亚胺和0.06g的4-二甲基氨基吡啶。反应的温度控制在10℃,36小时后反应结束,将沉淀物过滤除去,所得溶液依次用水,碳酸氢钠和氯化钠的饱和溶液洗涤,干燥后减压蒸馏除去溶剂。然后向第一步产物中加入1.34g的1,3-丙烷磺内酯,和6ml乙腈,室温下反应48小时后,加入乙醚析出白色固体,室温干燥得到两性离子单体。

[0049] S2、改性聚二甲基硅氧烷(PDMS)的制备:

[0050] 取PDMS预聚体10g,加入降冰片烯酸丁烯酯0.1g,固化剂1g,强力搅拌15分钟,使之充分混合,抽真空消除PDMS内部气泡,倒入模具中,60℃下固化6小时,即得降冰片烯酸丁烯酯改性的PDMS薄膜。

[0051] S3、海洋防污的表面的制备:

[0052] 氩气气氛下,5ml N,N-二甲基甲酰胺溶液中,加入Grubbs催化剂15mg,搅拌溶解得到催化剂溶液。将改性的PDMS放入催化剂溶液中,静置5分钟,取出后用二氯甲烷快速冲洗表面两次。先随后将PDMS薄膜放入两性离子单体溶液中(两性离子单体1.5g溶解在10ml的N,N-二甲基甲酰胺),静置反应20分钟,取出后,用二氯甲烷快速冲洗表面以除去吸附的单体,晾干后即得两性聚合物接枝的防污表面。

[0053] 下面以实施例1制备出的两性聚合物基海洋防污表面为例,说明本发明的效果。

[0054] 防污性能表征:

[0055] 按实施例1所制备的PDMS表面进行抗菌性能及抗藻类粘附性能表征,其中,图1为在材料表面是否接枝两性离子单体所得到的表面对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌的抗菌结果,图2为在材料表面是否接枝两性离子单体所得到的表面对杜氏藻和紫球藻两种典型藻类的粘附结果;对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌的抗菌结果如图1所示,图1是从30个随机视图中选出的平均结果。图1中①和③图的表面有大量细菌及其菌落附着,表明未经修饰的PDMS表面对细菌没有抵御能力。图1中②和④图的表面光滑均一,只有少量的细菌在表面附着,证明接枝两性离子单体的PDMS表面具有优异的抗菌性能。对杜氏藻和紫球藻两种典型藻类的粘附结果如图2所示,图2同样是从30个随机视图中选出的平均结果。与图2中①和③相比,②和④图的表面光洁,藻类粘附少,证明修饰后的表面抗藻类粘附性能优良。综上,本发明所制备的两性聚合物基的表面具有很好的抗菌及抗藻类粘附性能。

[0056] 需要说明的是,当本发明给出数值范围时,应理解,除非本发明另有说明,每个数值范围的两个端点以及两个端点之间任何一个数值均可选用。除非另外定义,本发明中使用的所有技术和科学术语与本技术领域技术人员通常理解的意义相同。尽管已描述了本发明的优选实施例,但本领域内的技术人员一旦得知了基本创造性概念,则可对这些实施例

作出另外的变更和修改。所以,所附权利要求意欲解释为包括优选实施例以及落入本发明范围的所有变更和修改。

[0057] 显然,本领域的技术人员可以对本发明进行各种改动和变型而不脱离本发明的精神和范围。这样,倘若本发明的这些修改和变型属于本发明权利要求及其等同技术的范围之内,则本发明也意图包含这些改动和变型在内。

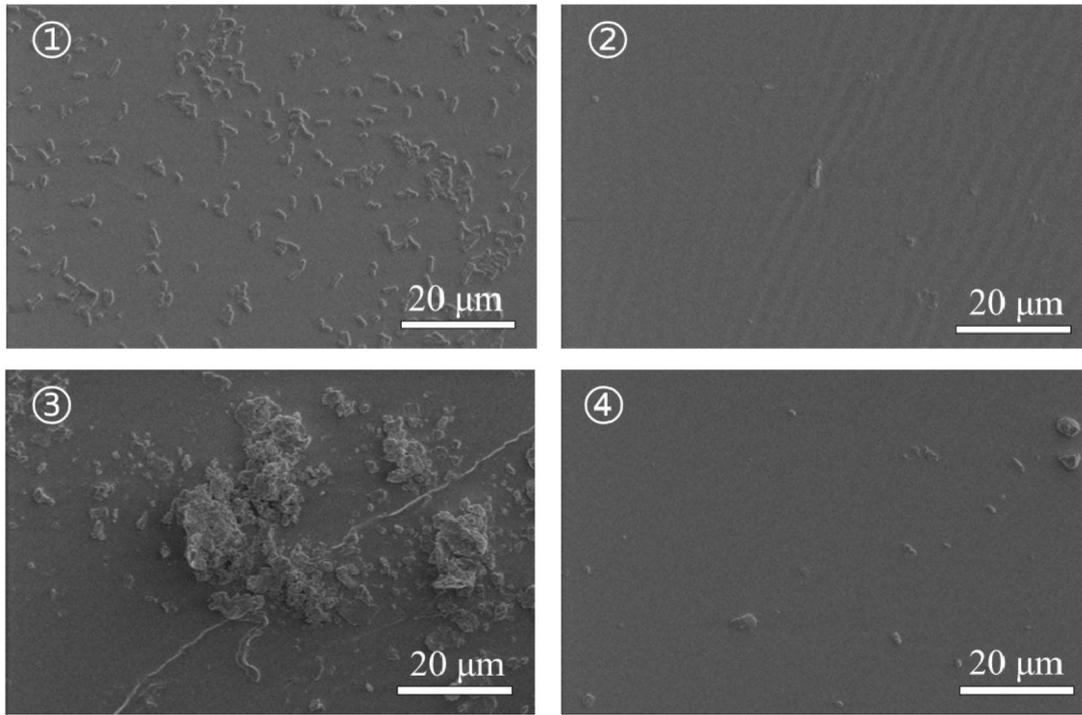


图1

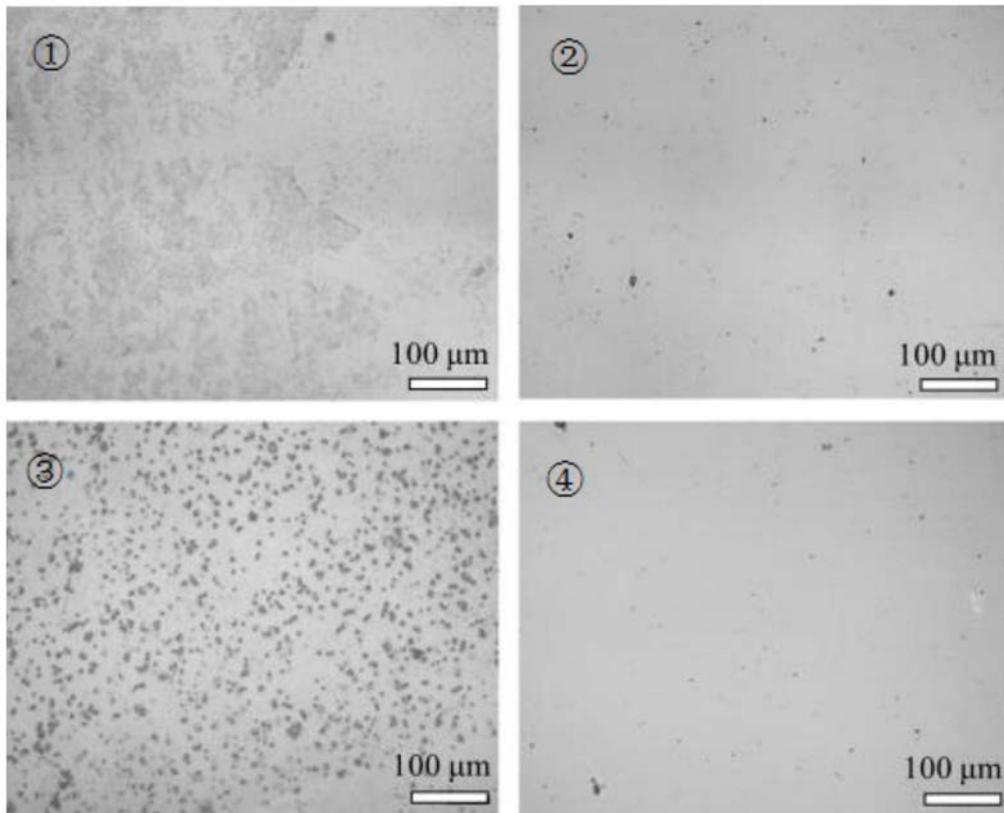


图2

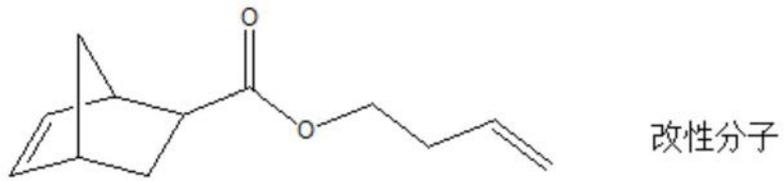


图3

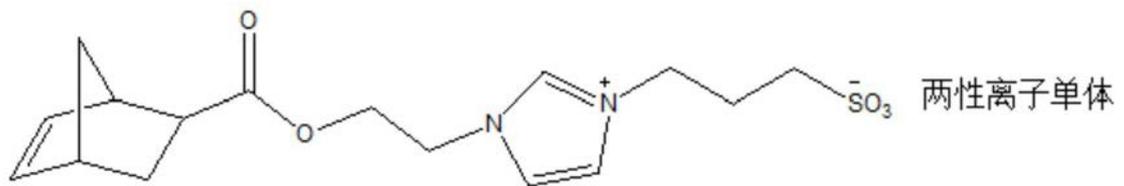


图4