

海洋防污涂料的研究进展

何腾云¹, 罗正鸿¹, 蔺存国², 戴李宗¹ (1. 厦门大学化学化工学院, 福建厦门 361005;
2. 海洋腐蚀与防护国家级重点实验室, 中国船舶重工集团公司第七二五研究所, 山东青岛 266071)

摘要: 海洋生物粘附在海洋设备(如船舶)上所造成的生物污损危害极大。为减少这类危害而出现了众多的海洋防污技术。其中在海洋设备上涂刷海洋防污涂料具有应用广、效果好及操作简单等优点,因而受到学术界及工业界的广泛关注。本文就海洋防污涂料的研究状况作一简要的综述,同时简要介绍我国在海洋防污涂料方面的研究与应用状况。

关键词: 功能高分子材料; 海洋防污涂料; 海洋环境; 进展

中图分类号: TQ 630.7⁺9 **文献标识码:** A **文章编号:** 0253-4312(2007)05-0059-04

Progress in Development of Marine Antifouling Coatings

He Tengyun¹, Luo Zhenghong¹, Lin Cunguo², Dai Lizong¹

(1. Chemistry and Chemical Engineering College, Xiamen University, Xiamen 361005, China; 2. State Key Laboratory for Marine Corrosion and Protection, Luoyang Ship Material Research Institute (LSMRI), Qingdao 266071, China)

Abstract: The fouling adhering onto marine equipments will cause tremendous problems, therefore it is necessary to reduce and eliminate the fouling, and develop antifouling technologies, marine antifouling coatings is one of the commonly used ways with good effect and easy application. This paper has reviewed the situation and progress in research of marine antifouling coatings, and described the development and application of marine antifouling coatings in China.

Key Words: functional polymer material; marine antifouling coating; marine environment; progress

0 引言

船舶是主要的海洋交通工具。常年航行的船舶除受海水腐蚀外,还经常遭到如藤壶、牡蛎等海洋生物的附着,造成生物污损^[1]。生物污损在降低船舶航行速度的同时增加了燃料和船舶保养的费用。另外,生物污损过程还将产生有机酸,腐蚀船底钢板和水下设施^[2]。

迄今为止,人类应用的海洋防污技术主要有:涂刷防污涂层、电解海水生成次氯酸盐、电解重金属法、导电涂膜法等。这些防污方法都存在一定的局限性。对于船舶防污而言,应用广、防污效率高,又简单的方法就是在船舶表面涂覆防污涂料。也正因为如此,出现了大量海洋防污涂料的研究报道,有些研究产品已经工业化。

本文按海洋防污涂料的发展历史对有关海洋防污涂料的研究与应用状况进行简要的综述,并概述了我国在海洋防污涂料方面的研究与应用情况。

1 发展历史

海洋防污涂料有着非常悠久的历史,最早可追溯到公元前 2000 多年^[3]。按是否含有有毒防污剂及防污机理划分,可分为两大类:传统型海洋防污涂料和环境友好型海洋防污涂料。

1.1 传统型海洋防污涂料

传统型海洋防污涂料是以一定速度释放出毒料形成有毒环境来阻止海洋生物附着,显然,随着防污剂的不断释放,防污效果将逐渐降低。这种类型的海洋防污涂料又可以分为如表 1 所示的三大类^[4-5]。

传统海洋防污涂料虽然在防污方面起到一定作用,但同时给海洋环境和海洋生物造成了一定的毒害,也给人类的健康造成间接的危害。随着人们对海洋环境保护意识的增强,许多国家、国际海事组织已明文禁止传统海洋防污涂料的使用。如:1982 年,法国首先禁止在牡蛎生长区使用含有三丁基氯化锡的防污涂料,国际海事组织规定 2008 年 1 月 1 日将是有机锡类防污涂料在船舶上使用的最后期限^[6]。

[基金项目] 海洋腐蚀与防护国家重点实验室基金项目(No. 51449020205QT8703)、福建省科技计划重点项目(No. 2005H040)

作者简介:何腾云(1981—),男,在读硕士,师从罗正鸿老师,研究方向为高分子材料。

表 1 传统海洋防污涂料
Table 1 Conventional marine antifouling coatings

类别	主要成份	备注
基料可溶型防污涂料	松香或其衍生物 + 少量改性树脂与氧化亚铜	(1)有效期约 1年; (2)存在对生物有毒害作用的防污剂,防污效率不高
基料不溶型防污涂料(20世纪 50年代后开发成功)	聚烯烃或丙烯酸酯 + 氧化亚铜	(1)防污效果可达 3~5年; (2)高固体分,厚浆型长效防污涂料; (3)利用率低,后期防污效果差; (4)释放出的毒剂严重污染海洋环境
有机锡自抛光防污涂料(20世纪 80年代后广泛使用)	有机锡丙烯酸酯共聚物 + 氧化亚铜	(1)连续、稳定释放毒剂,涂层在有效期光滑,具有防污和自抛光双重效果; (2)有机锡类海洋防污涂料的使用会对水环境和海洋生物造成危害

1.2 环境友好型海洋防污涂料

伴随人们环保意识的提高,对环境友好型海洋防污涂料

的研究也逐渐热门起来,研究方向见表 2。

表 2 环境友好型海洋防污涂料

Table 2 Environmentally friendly marine antifouling coatings

大类	来源或主要成份	子类
仿生涂料及天然防污剂	仿“海洋生物具有的天然抗污结构”或从植物中直接提取防污剂	仿生防污涂料、天然防污剂
低表面能防污涂料	低表面能材料	有机氟低表面能涂料、有机硅低表面能涂料、氟硅低表面能涂料
不含有机锡的自抛光海洋防污涂料	丙烯酸酯 + 有机酸铜(有机酸锌,有机硅烷)	主要有丙烯酸铜聚合物、丙烯酸锌聚合物和丙烯酸硅烷酯聚合物自抛光防污涂料 3类
可溶性硅酸盐为防污剂的海洋防污涂料	可溶性硅酸盐	
导电涂料	具有导电性的聚合物,如聚吡咯	

1.2.1 仿生涂料及天然防污剂

仿生涂料来自人们对某些海洋生物具有天然抗生物附着特性的认识,如海豚、鲸鱼和海绵等虽然长期生活在海水中,却很少有海洋生物附着在表面。研究表明,海豚、鲸鱼等是通过分泌一种特殊的化学物质,或者通过特殊的表面结构来抑制其他海洋生物附着在身上,仿生涂料的设计灵感源于此。

在仿生防污涂料的研究方面,华盛顿大学的 Karen Wooley 在该方面取得了一定的进展,其研制的涂膜是通过模仿海豚皮肤的外形和组织来达到减少海洋生物附着的目的^[7]。该工作打破了人们对于粗糙表面不具有防污性的传统观点,从他们的研究工作中可以得到启示,具有微相分离并具有疏水和疏油两种特性的聚合物可以用来研制防污涂料。

在对仿生防污涂料研究的同时,人们也注意到一些陆上植物(如桉树、栎等)以及海洋植物(主要是海藻)内含有防污活性的天然化合物^[8-11]。目前,尚不清楚它们的防污机理。天然防污剂通常对海洋生物不会构成毒害作用,且防污效果较好,但是提取非常不容易且含量较少,正是由于这个缺陷,天然防污剂作为工业产品至今未见报道。

1.2.2 低表面能防污涂料

这类涂料不含有毒防污剂,利用涂料低表面能使海洋生

物难以附着或附着不牢固,在船舶航行时利用水的作用或者用专门的清理设备较易除去污损物。该类涂料不含毒剂而受人们青睐,研究比较热门。主要有氟碳树脂、有机硅树脂以及氟硅树脂三大类。

(1)氟碳树脂:将氟原子引入到聚合物链中可以得到低表面能。引入含氟基团通常包括 $-\text{CF}_2$ 和 $-\text{CF}_3$,一般来说,对于一定结构的聚合物,氟含量越高,表面能越低。全氟代烯烃聚合物性能非常优越,但是这些聚合物在大多数溶剂中是不溶的并且价格昂贵。

在众多的氟碳树脂合成报道中,常见的方法是直接将氟化单体和其他不含氟的单体进行共聚^[12-14]。Li X F等报道了侧基为半氟化芳香烃的聚苯乙烯阴离子嵌段共聚物^[15],通过在聚合物骨架和氟碳侧基之间引入一个芳环来改善含氟侧链在表面的自组装能力,使得共聚物在水中重构后非常稳定。Yu R等的工作则极具创新性,他们采用热分解方法将六氟代氧化丙烯分解得到 CF_2 ,然后用 CF_2 将聚二烯氟化^[16]。该方法反应条件温和,选择性好并可定量氟化,为合成氟碳树脂提供了崭新的思路。

氟含量的多少直接影响到氟碳树脂的价格,大量降低氟含量又能获得低表面能是氟碳树脂研究的重要方向。改性是获得性价比优异材料的重要方法,可用低氟含量的低聚物改

性不含氟聚合物^[17-18]。Sangemano M等报道了超枝化的含氟聚合物的合成,用半氟化乙醇改性芳香-脂肪超枝化聚酯^[19]。超枝化的含氟聚合物作为添加剂可以保护涂料不受溶剂的侵蚀,增加涂层硬度和减少水的润湿。

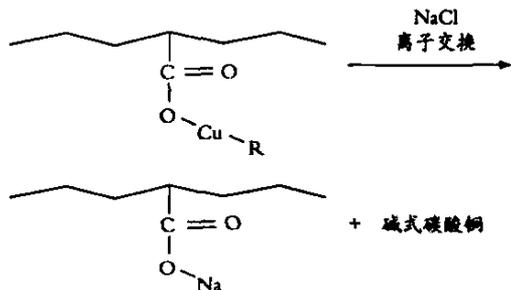
(2)有机硅树脂:有机硅树脂中最主要的是聚硅氧烷,由于Si—O键的键能高、键角大、Si—O—Si主链柔软,侧链基团对主链起屏蔽作用,这些链结构的特殊性赋予有机硅聚合物许多优异的性能,如极低的玻璃化转变温度、低表面能等。防污能力归功于低表面能和低玻璃化转变温度,以及在水中的稳定性。用CaCO₃填充的聚二甲基硅氧烷(PDMS)或聚二甲基二苯基硅氧烷涂料已经用作无毒的海洋防污涂料,并取得了一定的效果^[20]。

(3)氟硅树脂:有机硅树脂力学性能较差,不耐有机溶剂,但聚合物柔性好;氟碳树脂性能优异,含氟侧基可以改善材料的耐溶剂性能,提高表面性能,但其价格昂贵,利用两者的优点可得到性能更加优异的氟硅树脂。在大部分合成报道中^[21-23],合成氟硅聚合物主要有两种方法,可用聚硅氧烷大单体嫁接到氟碳骨架,也可将全氟代侧链嫁接到聚硅氧烷骨架上,但是所得到的聚合物相对分子质量通常较低,从而最终影响聚合物的性能。

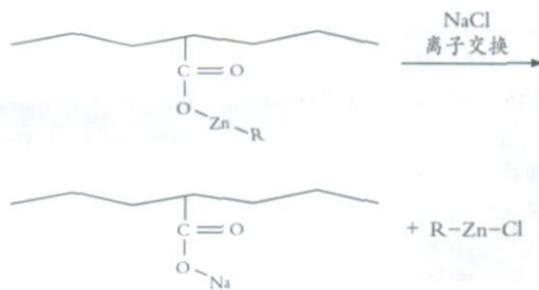
1.2.3 不含有机锡的自抛光海洋防污涂料

有机锡防污涂料会对水环境造成危害,很多国家20世纪80年代就开始禁止在长度小于25m的船上使用该类涂料^[24]。于是有机锡的替代品也就相应问世。替代有机锡防污剂的主要有有机铜、有机锌、有机硅烷等。目前不含有机锡的自抛光涂料主要有3类,自抛光机理如下^[25-26]。

(1)以丙烯酸铜聚合物为基料的自抛光防污涂料

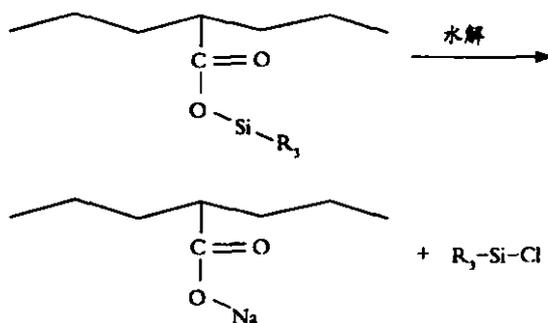


(2)以丙烯酸锌聚合物为基料的海洋防污涂料



(3)以丙烯酸硅烷酯聚合物为基料的防污涂料

该类涂层水解后形成的聚合物含亲水基团,在船舶航行时被海水冲刷而露出新的表面,达到自抛光效果。这些有机锡的替代品虽然对海洋生物的毒害作用大大降低了,但是防



污效果和防污有效期都远不如有机锡自抛光涂料好。

1.2.4 可溶性硅酸盐为防污剂的海洋防污涂料

海洋生物通常在强酸或者强碱的环境下难以生存,其较适合的生存环境是中性或微碱性海水。用碱式硅酸盐为防污剂制备的涂料廉价又无毒,但是防污的有效期不长,物理和化学性能差,有待进一步改善,距离实际应用还很遥远。Jungbaek等制备了含蛋白酶原的硅酸盐材料^[27],该材料在水和有机溶剂中稳定存在并具有防污活性,有待发展成工业防污涂料。

1.2.5 导电涂料

在船舶上涂上导电性涂料后,通过微小电流来使海水水解,产生次氯酸钠,借此达到防污目的。Davie M等报道了具有导电性的聚吡咯低表面能防污涂料^[28]。这种涂料的技术难度很大,其所用的树脂、填料、固化剂等应进一步研究来提高涂料的使用寿命和放污效果。

2 我国海洋防污涂料的发展概况^[29-30]

20世纪50年代以前,我国对防污涂料的研究不够重视,没有防污涂料产品问世。开林造漆厂对我国防污涂料的发展做出了较大贡献,其试验成功的832船底防污涂料经海港试验和实船试验,防污性能可与当时顶尖的同类产品相媲美。之后,开林造漆厂开发出较多的防污涂料品种,并用于实船实验。

我国防污效果较好的有机锡类涂料是由中国科学院有机化学研究所与国防科委的七院九所共同研究成功的,并于1963年应用于船底防污。

从1966年“418”会战起,我国开始对船底防污漆进行系统研究,先后研制出沥青系等众多常规型防污涂料。目前,我国常规防污漆品种齐全,防污期可达3~5年,就常规防污漆而言,我国已跨入世界先进行列。但在新型防污涂料方面,研究非常少,与世界先进水平还有一定差距。

3 结 语

海洋防污涂料的发展呈现多品种趋势,但随着人们海洋环境保护意识的增强,对具有稳定性好、效用性高的无污染海洋防污涂料的研究与开发是海洋防污涂料技术的最终目标。在众多环保型海洋防污涂料中,对低表面能高分子型的海洋防污涂层的研究与开发仍是目前环保型海洋防污涂层研究的热点,其中高分子涂层构造、降低成本与提高性价比研究是当前重点与热点。

我国在海洋防污涂料研究与应用方面进步很大,但环保型海洋防污涂料开发方面距离世界先进技术仍有差距,今后应重视环保型海洋防污涂料特别是仿生和低表面能涂料的开发与应用研究。

参考文献

- [1] 周晓东,孙道兴. 关于低表面能无毒防污涂料的应用研究[J]. 涂料技术与文摘, 2004, 25(3): 7-10.
- [2] 李慧娟,王国建. 船舶防污涂料研究进展[J]. 涂料工业, 2005, 35(3): 45-49.
- [3] WAO O. Organotin antifouling paints and their alternatives[J]. Applied Organometallic Chemistry, 2003, 17(2): 81-105.
- [4] 桂泰江. 海洋防污涂料的现状与发展趋势[J]. 现代涂料与涂装, 2005(5): 28-29.
- [5] HELL D C, BROISE D D L, GAL Y L, et al. Inhibition of marine bacteria by extracts of macroalgae: potential use for environmentally friendly antifouling paints[J]. Marine Environmental Research, 2001, 52(3): 231-247.
- [6] MICHAEL A CHAMP. A review of organotin regulatory strategies, pending actions, related costs and benefits[J]. The Science of the Total Environment, 2000, 258(1-2): 21-71.
- [7] KAREN W. Skin clean dolphins[N]. Smart Materials Bulletin, 2002, 2002(12): 7.
- [8] XU Q W, BARR D S C A, CUTRIGHT T, et al. Evaluation of toxicity of capsaicin and zosteric acid and their potential application as antifoulants[J]. Environmental Toxicology, 2005, 20(5): 467-474.
- [9] MARECHAL J P, CULDLIG, HELL D C, et al. Seasonal variation in antifouling activity of crude extracts of the brown alga *Bifurcaria bifurcata* (Cystoseiraceae) against cyprids of *Balanus amphitrite* and the marine bacteria *Cobetia marina* and *Pseudoalteromonas haloplanktis*[J]. Journal of Experimental Marine Biology and Ecology, 2004, 313(1): 47-62.
- [10] SERA Y, ADACHIK, FUJII K, et al. A new antifouling hexapeptide from a palauan sponge, *Halictona* sp[J]. J Nat Prod, 2003, 66(5): 719-721.
- [11] SLATTERY M, MCCLINTOCK J B, HENE, et al. Chemical defenses in antarctic soft corals: evidence for antifouling compounds[J]. Journal of Experimental Marine Biology & Ecology, 1995, 190(1): 61-77.
- [12] WANG J G, OBER C K. Self-organizing materials with low surface energy: the synthesis and solid-state properties of semifluorinated side-chain benes[J]. Macromolecules, 1997, 30(24): 7560-7567.
- [13] MASAYA H, KEJIT, TETSUYA N, et al. Aggregation states and surface wettability in films of poly(styrene-block-2-perfluor-octylethyl acrylate) diblock copolymers synthesized by atom transfer radical polymerization[J]. Langmuir, 2004, 20(13): 5304-5310.
- [14] MALSHE V C, NVEDITA S SANGAI. Fluorinated acrylic copolymers Part I: study of clear coatings[J]. Progress in Organic Coatings, 2005, 53(3): 207-211.
- [15] LIX F, ANDRUZZIL, CHIELLONIE, et al. Semifluorinated aromatic side-group polystyrene-based block copolymers: bulk structure and surface orientation studies[J]. Macromolecules, 2002, 35(21): 8078-8087.
- [16] YU R, TMOYTHY P L, MARCA H. A new class of fluorinated polymers by a mild, selective, and quantitative fluorination[J]. J Am Chem Soc, 1998, 120(27): 6830-6831.
- [17] RICHARD R THOMAS W LLIAM F, GRAHAM, MICHAEL J DARMON, et al. Films containing reactive mixtures of perfluoroalkylethyl methacrylate copolymers and fluorinated Isocyanates: synthesis and surface properties[J]. Macromolecules, 1998, 31(14): 4595-4604.
- [18] MNGW, TIAN M, GRAMPPEL R D V D, et al. Low surface energy polymeric films from solventless liquid oligoesters and partially fluorinated Isocyanates[J]. Macromolecules, 2002, 35(18): 6920-6929.
- [19] SANGERMANO M, ANNA D, BONGDVANNIR, et al. Synthesis of fluorinated hyperbranched polymers and their use as additives in cationic photopolymerization[J]. Macromolecular Materials and Engineering, 2005, 290(7): 721-725.
- [20] PETER E, FRANCIS F E, RICHARD J, et al. Combined nanoindentation and adhesion force mapping using the atomic force microscope: investigations of a filled polysiloxane coating[J]. Langmuir, 2002, 18(25): 10011-10015.
- [21] PAUL G N, ROLF W, DAV D G C, et al. Pentafluoro-⁶-sulfanyl-terminated chlorosilanes: new SF₅-containing films and polysiloxane materials[J]. Chem. Mater, 2000, 12(10): 3108-3112.
- [22] MASSMO B, GANCARLO G, EMO C. Wetting behavior of films of new fluorinated styrene-siloxane block copolymers[J]. Macromolecules, 2004, 37(10): 3666-3672.
- [23] MAYO L I, LOCHNER E J, STIEGMAN A E. Use of photoreactive sol-gel interfaces to form robust low-surface-energy fluoropolymer-silica nanocomposite coatings[J]. J Phys Chem B, 1999, 103(44): 9383-9386.
- [24] NIKOLAOS V, MARK D S, JOHN N L. Occurrence of four biocides utilized in antifouling paints, as alternatives to organotin compounds, in waters and sediments of a commercial estuary in the UK[J]. Marine Pollution Bulletin, 2000, 40(11): 938-946.
- [25] SOREN K, CLAUS E W, MICHAEL S P, et al. Analysis of self-polishing antifouling paints using rotary experiments and mathematical modeling[J]. Ind Eng Chem Res, 2001, 40(18): 3906-3920.
- [26] YOCHI Y, HIROSHI Y, CHIKARA K, et al. A new antifouling paint based on a zinc acrylate copolymer[J]. Progress in Organic Coatings, 2001, 42(3-4): 150-158.
- [27] JUNGBAE K, RAY D, JONATHAN S D. Protease-containing silicates as active antifouling materials[J]. Biotechnol Prog, 2002, 18(3): 551-555.
- [28] DAVIE M, VICTOR A, IGOR C, et al. Low surface energy conducting polypyrrole doped with a fluorinated counterion[J]. Adv Mater, 2002, 14(10): 749-752.
- [29] 周陈亮. 舰船防污涂料的历史、现状及未来[J]. 中国涂料, 1998(6): 9-12.
- [30] 于良民. 环境友好型丙烯酸树脂的合成及其在海洋防污涂料中的应用研究[D]. 中国海洋大学, 研究生学位论文(博士学位论文). 2004.

收稿日期 2007-03-07(修改稿)