

# 新型的无公害海洋防污涂料

田 军 徐锦芳 赵永红 周兆福

(中国科学院兰州化学物理研究所, 兰州 730000)

**摘要** 本文概述了海洋防污涂料的发展现状及影响污损生物附着的主要因素,着重论述了低表面自由能材料,吸水性材料和生化材料等无公害新型防污涂料的防污机制及其试用效果。并指出,开发和应用无锡自抛光涂料和新型低毒防污涂料,这是解决海洋中有机锡污染的近期目标。而刚刚兴起的无公害防污涂料尚处在初期研制阶段,其推广应用还需要一个较长时间的发展过程。并且强调应当加强对静、动船舶在苛刻的海洋环境中抗海洋污损生物附着的防污机理的探讨。

**关键词** 无公害海洋防污涂料,防污机理,海洋环境。

## 1 概况

常年航行在海洋中的船舶底部除受到海水的腐蚀外,还受到藤壶,牡蛎,石灰虫,海鞘和藻类等海洋附着生物的危害和污损。船舶航行的摩擦阻力有 80% 来自于表面,而表面阻力又主要取决于海洋生物污损所造成的污损粗糙度。据统计,海洋生物污损率为 5% 时的阻力就相当于洁净表面的两倍<sup>[1]</sup>,燃料消耗增加 10%。因此,为了使船舶能有效地航行,必须严格控制船体的表面粗糙度,以期减小涂漆钢体表面与水的摩擦阻力和海洋生物污损所产生的摩擦阻力。

使用涂料中添加无机、有机或复合的生物杀伤剂(如铅、砷和汞化合物,氧化亚铜或有机锡化合物等)配制成的海洋防污涂料是防止海洋生物附着的途径之一。其防污机理是防污毒剂以一定的速度( $>$ 临界致死量)由涂层中不断渗出,并在漆膜表面形成有毒环境而防除海洋生物附着生长。含氧化亚铜的防污涂料的防污性能良好,且对人体和自然环境的毒性较低。但是,由于氧化亚铜不稳定,在海水中容易氧化生成氧化铜,后者覆盖在漆膜表面有碍于铜离子的渗出,而且对钢和铝还有腐蚀作用。随后开发的有机锡化合物弥补了氧化亚铜的不足,而且防污效果更好,仅需氧化亚铜用量的 10%,就能获得相同的效果。这类化合物容易保持恒定的渗出率,不会导致金属船体的腐蚀,且能形成具有自抛光特性的含锡聚合物。现在常用的有机锡化合物有三丁基氟化锡和三丁基氧化锡等。本世纪 70 年代发展起来

的自抛光防污涂料,因其具有毒料渗出可控性和燃料消耗较少等优点而倍受重视。这种自抛光防污涂料系由有机锡丙烯酸酯与其它烯类单体共聚而成,有机锡与成膜聚合物以化学键结合。在海水中化学键水解,逐渐释放出有机锡而起防污作用,余下的构成漆基的聚合物又逐渐被海水溶解,重新露出活性表面,如此周而复始直至漆膜耗完为止。这种涂料尤其在涂层局部涡流点能以比其它光滑区更快的速度抛光,降低了船体表面的粗糙度和摩擦阻力。

## 2 常见的污损生物及其附着的主要因素

### 2.1 常见的海洋污损生物

常见的海洋污损生物有 50—100 种,其中半数以上生活在近海和海湾处。幼虫或孢子发育到一定阶段以后,就在船底、水下建筑物或海边岩石等附着基上定居下来。许多细菌能产生由多糖组成的分泌物,其为大型生物提供了容易附着的基础,有利于附着生物的固着。这样的表面也供微型藻类附着,它又是大型附着动物的食物,从而构成了所谓的“粘膜”。藤壶、龙介虫类,水螅、贻贝、鞘类、绿藻、牡蛎、苔藓虫和盘管虫等大型生物对船底污损危害最大。在适宜的条件下,藤壶金星幼虫的小触角能够暂时地粘着于底质上,当其最终选定了附着的地点时便通过粘着盘排出丹宁醌蛋白质<sup>[2]</sup>而形成永久性的附着,并变态

成为小藤壶。

## 2.2 影响海洋污损生物附着的主要因素

在一般情况下,海洋建筑物的外壁每  $\text{m}^2$  就附着几 kg 到几十 kg 的污损生物。有许多海洋因素和材料性能影响着这种附着现象,附着的程度取决于与表面接触的幼虫数量及影响其附着和生长的各种因素。

粘膜在物体表面形成的倾向和物体表面的湿润特性都对附着有重大的影响,不同的防污涂层上形成不同类型的粘膜<sup>[3]</sup>。无毒表面上的粘膜大大增加了污损生物进一步附着的可能性。大量聚集在防污涂层表面的粘膜因其阻碍着毒物的渗出而降低了防污效果。少量聚集在防污涂层表面的粘膜,由于生物降解作用能够促进防污机制并保持毒料稳定的释放速度。因此,粘膜在海洋污损生物的附着机制中占有相当重要的位置。此外,影响海洋污损生物附着的主要因素有:

(1)湿度 海洋污损生物的附着温度大致在  $15\sim 25^\circ\text{C}$  之间,不同生物最适宜的繁殖温度稍有差异。

(2)盐度 将海水稀释使其盐度降低,附着率就急剧下降。

(3)pH 值 pH 值为  $5.2\sim 10.0$  时可发生污损生物的附着。

(4)水深 海面附近的生物附着多,随着海水深度的增加附着量逐渐减小。

(5)流速 流速大于  $0.5\text{m/s}$  时的附着率降低,而且流速越大附着量越小。

(6)表面类型和结构 浸润能力,界面扩散,界面结构,化学组成及分子间作用力的大小等因素的总和决定了表面生物附着的牢固程度。表面光滑不是唯一的防污措施。

(7)颜色和明暗 海洋生物比较难于附着在白色表面上。但海藻却寻求光线进行光合作用。

(8)对毒料的敏感性 藤壶和牡蛎都容易中毒。而细菌类和硅藻类的抗毒性都比较强。

## 3 防污涂料发展的动向

有机锡的缺点是对海洋环境的污染和对非附着性生物(如蚝、贝类、鱼虾等)的危害<sup>[4,5]</sup>,即使是极微量的有机锡也有可能对海水和淡水中

的生物是致命的。这种化合物可以在海生物体内累积使之慢性中毒,骨骼畸形,影响发育,因此,西方发达国家近年来都在研究开发低毒或无毒的防污涂料新品种。

### 3.1 低表面自由能防污降阻材料

低表面自由能防污降阻材料的表面光滑,是一种具有降阻节能和防污多种功效的新涂料。

液体完全浸润固体必须满足一定热力学条件。如不考虑粘着胶质与涂层表面的化学反应及与海水溶合等因素,假设液体和固体都与该胶质蒸汽达到平衡,则可用胶质与固体表面的界面热力学来计算海水中的粘附功。最大可逆粘附功  $W_A$ ,应该等于浸润过程中所释放出的自由能,即  $W_A = \gamma_{\text{固,水}} + \gamma_{\text{胶,水}} - \gamma_{\text{固,胶,水}}$  式中,  $\gamma_{\text{固,水}}$  是海水中表现出固体的表面自由能,  $\gamma_{\text{胶,水}}$  是海水中表现出胶质的表面自由能,  $\gamma_{\text{固,胶,水}}$  是海水中表现出固体与胶质的界面自由能。将平衡时的杨氏公式

$$\gamma_{\text{固,水}} = \gamma_{\text{固,胶,水}} + \gamma_{\text{胶,水}} \cos\theta$$

代入上式得:  $W_A = \gamma_{\text{胶,水}} (1 + \cos\theta)$

式中,  $\theta$  是胶质在海水中与固体的接触角。可见  $\theta$  越大,  $W_A$  越小,因而越不容易粘附固着。

通常提起的表面自由能大都是在空气环境下得到的,而对液-液-固体体系的润湿可能会出现截然相反的结果。如水中的 PTFE 同辛烷的接触就与空气中的完全不同<sup>[6]</sup>。因此,选择低表面自由能材料是很棘手的问题,涉及到一些表面物理化学现象,需要深思。

有机氟高聚物的表现张力是高聚物中最低的。这是由于氟原子的加入使单位面积的作用力减小的结果。含有长链的全氟烷基化合物不仅显示出憎水性,而且对普通的烃、油类也具有憎油性。近来利用氟化树脂改善基料的表面张力取得了很好的实用效果。例如,将  $\text{CH}_2 = \text{CHCO}_2(\text{CH}_2)_2\text{C}_8\text{F}_{17}$  接枝的聚甲基丙烯酸甲酯添加到甲基丙烯酸甲酯-甲基丙烯酸乙酯-甲基丙烯酸共聚物与  $\text{TiO}_2$  配制而成的漆中,得到的涂层与水的接触角达到  $110^\circ$ <sup>[7]</sup> 另外,用氟调聚物取得氟聚合物既可获得氟聚合物的表面性能,又可避免使用氟聚合物时在分散、溶解、机械加工和施工等方面的一些技术问题。在杜邦公司的氟调聚物商

品中,有些的临界表面张力已低到了现有技术所能达到的极限<sup>[8]</sup>。日本应用科学研究所渡边信淳用电镀法将一种氟化树脂镀在金属上,其与水的接触角达到 180°,几乎与水滴没有接触点可防止附着水分造成的锈蚀,大幅度减少水的粘性对物体产生的阻力。双环氧化物同氟化二元醇<sup>[9]</sup>反应生成的带有羟基侧链的预聚物与多官能团异酸酯交联成的涂料,已经用于舰船或潜艇以防海洋生物的附着。将 40% 的粉末状 PTFE 加入到含氟聚氨酯中制成的船底防污漆具有涂层面光滑、无毒且不挂水珠的优异性能<sup>[10]</sup>。1977 年已将这种涂料用于拖轮上,每隔 6 个月用高压在水枪将船底清洗一次,涂料的使用寿命长达 7 年之久。以氟化尿烷与硅橡胶制成的含 38% PTFE 和  $\text{TiO}_2$  的涂层与防污期很长,效果良好<sup>[11]</sup>。用氟化环氧树脂与 44% PTFE 制成的涂膜在定期冲洗下可以防污 2—3 年。此外,室温固化含氟树脂可望直接用作基料制备低表面自由能的涂料<sup>[12]</sup>,由于影响氟碳聚合物不可润湿性的因素很多,如聚合物中侧链和主链的组成,侧链的类型和长度、聚合物的结晶度,以及聚合物-空气界面的各种现象等,因而氟碳类表面涂层的防污性能并不都好。如藤壶就可以牢牢地附着在一些聚四氟乙烯板上。

有机硅的表面张力比氟树脂的高,加入一定量的改性剂可使其形成表面张力低的涂层而起防污作用<sup>[13,14]</sup>。例如,以室温硫化的硅橡胶作基料,添加低表面张力的石蜡或硅油制成的防污涂层。在使用过程中石蜡或硅油渗到表面,能够保持很低的表面张力而使生物难以附着,防污期长达 5 年<sup>[15]</sup>。同类产品“ハ・イ・オクソン”的防污期也达到了两年。英国合成润滑油公司的低表面能防污漆价格便宜,施工迅速简单,对小船主有很大的吸引力。以有机硅与乙烯和丙烯酸丁酯共聚物为原料的硅橡胶型涂料(M-聚合物涂料)其涂层表面张力极低,耐腐蚀性能好,垂直使用不流挂,可用于舰艇水下部位和浮标的防污。一些改性的硅树脂应用于防污涂料中的效果明显<sup>[16-18]</sup>。如丙烯酸有机硅涂料用硅氧烷交联丙烯酸主链<sup>[19]</sup>,这种交联结构的键能高,故其不仅

耐候性好,而且涂层的表面能低,还具有耐污染、附着力强和低温固化等优点,可望普遍推广。

兔田化学工业公司开发的不含铜和有机锡的无公害养殖网用防污涂料,由于涂层有特殊的鳞片,故其临界表面张力极低而使海洋生物难以附着,即使附着也可用水流等外力剥离。氯化橡胶,氯化石蜡和超细  $\text{Al}_2\text{O}_3$  组成的涂料具有抗静电、防水、防腐和防污性质<sup>[20]</sup>。加入一些氟化石墨后还可降低涂层的摩擦阻力,起到防污降阻作用。法国 Durand 采用氨基酸改性氯化橡胶制备防污漆,稍加冲刷就可去除海洋生物,浸海 4 年涂层无损。

低表面能防污涂料的加速测试方法尚待研究,目前只能借助于实船试验。而从配方调试、挂板试验、动态模拟到实船试验需要很长时间,所以预料近期内很难取得突破性的进展。

### 3.2 表面吸水性材料

亲水性材料吸收淡水而膨胀,同时排斥盐分可起半渗透膜的作用。吸水膜内的水含盐量极低(近似淡水),周围盐分较高,形成与海水盐度差别较大的液膜,从而改变附着生物的生态环境达到防污的目的。

以醋酸纤维素和含胶体二氧化硅的聚甲基硅氧烷制成的亲水性涂料可起到半渗透膜的作用,同时由于聚硅氧烷表面张力低而使已经附着的海洋生物也容易在航行中被除去<sup>[21]</sup>。机器润滑油和嵌段丁苯胶制成的亲水凝胶和含 5% 粉状蛋白的工业用涂料都在海中挂板一年无污损。(甲基)丙烯酸甲酯所得的共聚物与滑石粉组成 1000 $\mu\text{m}$  厚的防污漆,其在弱碱性( $\text{pH}=8.1-8.3$ )的海水中能够缓慢水解而具有自清洁能力。

### 3.3 生化防污材料

对海洋附着生物器官及分泌胶质的研究表明,利用某些化学拮料可以破坏或抑制海洋生物幼虫的胶质或成体藤壶的胶质粘着,从而达到防污的目的<sup>[22]</sup>。

激素控制藤壶的神经系统而影响其附着和生长。酸类、碱类、润湿剂、联氨和河豚毒素等均可与藤壶的分泌物起反应使其丧失附着力,或者与胶质起反应形成一种没有粘着力的化合物。

### 3.4 低毒防污涂料

为了克服有机锡具有毒性这一弱点,人们已经开展减少有机锡含量或用其它新型低毒的防污胺类、酮类和唑类化合物取代有机锡的研究<sup>[23-25]</sup>。无锡自抛光防污涂料已经成为近期内世界防污涂料发展的总趋势。

一种无公害型非金属系渔网防污剂已在日本商品化(商品名为龙官),其防污剂采用的是新型马来酰亚胺,后者渗到海水后数小时即水解,不在海底沉积而无环境污染,防污期为4个月。利用鳞片效应制得的铜合金鳞片状防污层,可以取代有毒的氧化亚铜达到防污目的。

Dimet Cote 601 是在不影响防污性能的前提下减少毒剂含量的典型代表。这种涂料含有机锡聚硅氧烷及硅酸盐,渗出率低,固体分高,期效5年。

将现代防腐蚀涂料与自抛光防污涂料相结合的商品名为 Combi-Coat 的防腐防污涂料用于新船。可大幅度节约施工费用,在船底受到机械损伤而不进坞的情况下即可维修,效益显著。

含有机氮和硫系添加物而不含有机锡系的鱼网防污剂及船底涂料的防污效果与有机锡系相同。无三丁基锡共聚物防污涂料的性能与三丁基锡共聚物涂料 Intershift 的相近。它应用了第一代无三丁基锡可控磨耗型聚合物(CDP)技术。无三丁基锡防污剂分散在共聚物树脂的混合物中,共聚物在海水中不溶解。而漆膜表面与海水接触后,聚合物逐渐转变为水溶解性和水溶胀性,在流动的海水作用下水解磨蚀,从而放出机械混入的防污剂。同时露出新鲜表面,防污剂的渗出速度不仅可控,而且不依赖于防污剂的溶解特性,寿命达3年。利用可水解的活性单体(如有机甲硅烷基丙烯酸酯)与乙烯类不饱和单体共聚并以氧化亚铜为毒料开发的无锡自抛光防污涂料已用于美国航空母舰。据悉丹麦的 Hempel 和荷兰的 Sigme 涂料公司也都在开发这种船用防污涂料。

氯气注入是靠对水的毒化并降低  $p^H$  值而实现防止污损。其在海水中氯气的残留量几乎近于

零,污染极小,已被广泛用于陆上设备的防污上(火力发电所的引水路等)

### 3.5 特种防污措施

利用超声波破坏生物体的细胞;电解海水形成  $Cl^-$  和  $ClO^-$  离子防止海生物附着;脉冲波电击藤壶使其肌肉不能活动;热凝固生物蛋白质和紫外线辐照以及给导电涂料<sup>[26]</sup>施加周期性变化的阴极电位等也能达到防污目的的可行途径。

## 4 结 论

对低毒的防污涂料应以开发和应用无锡的自抛光防污涂料和新型的低毒防污剂为近期目标。对于刚刚兴起的无公害防污涂料,实验室的加速测试至今没有好的方法,只能借助于实船试验,这样势必造成研制的周期很长。因此,对静、动船舶在苛刻的海洋环境中抗海洋污损生物附着的防污机理尚需进行更深入的探讨。

### 参 考 文 献

- 1 Finish Ind. 1982, (3):23
- 2 Walker G. *Marine Biology*. 1971, 9:205
- 3 Robinson M G. *J. Coat. Technol.* 1986, 58(732):55
- 4 *Marine Pollution Bulletin*. 1985, 16:379
- 5 *Marine Pollution Bulletin*. 1986, 17:542
- 6 里川孝臣. 塑料科技. 1987, (4):45
- 7 Endo Makoto. 日本专利公开 JP61-14267, 1986
- 8 *Modern Plastics*. 1988, (5):51
- 9 James R Griffith. *Chemtech*. 1982, 12(5):290
- 10 *Tech. Notes*. 1989, (3):216
- 11 Brady R F Sr et al. *J. Coat. Technol.* 1987, 59:113
- 12 *Mar. Eng. Rev.* 1985, (5):27
- 13 Yorehana Yoiti et al. 美国专利 US 4-910-252, 1990
- 14 Mochizuk Michihisa. 日本专利公开 JP91217465, 1991
- 15 *Mar. Eng. Rev.* 1984, (8):18
- 16 Hanabuch Kazufum et al. 日本专利公开 JP9001774, 1990
- 17 Takiyama Elichiro. 日本专利公开 JP90247211, 1990
- 18 Morita Isamu. 日本专利公开 JP9047169, 1990
- 19 Lines Robert et al. 欧洲专利 EP343892, 1989
- 20 Kishikawa Hiroshi et al. 日本专利公开 JP9053875, 1990
- 21 战凤昌. 涂料工业. 1989, (1):34
- 22 Hunter Julian Edward et al. 欧洲专利 EP364271, 1990
- 23 Ho A Kinori et al. 日本专利公开 JP90173165, 1990
- 24 Tsuda Kenji. 日本专利公开 JP89197407, 1989
- 25 Yasuyoshi Matsunori. 日本专利公开 JP89210475, 1989
- 26 Usami Masahiro. 日本专利公开 JP90196869, 1990

*Chin. J. Environ. Sci.*, **14**(5), 1993, pp. 60—64

The environmental deterioration caused by human activities and overlapped by the natural changes has become one of the major problems for current environmental protection cause. The desertification of large lands and the sand-dust storms occurred in the deserts and the desertified regions are such typical problems. This paper describes the major sources of the sand-dust storms in China and the transportation path of the Kosa aerosol. A brief description of the transportation path of the sand-dust storm generated around the region of Jinchang City, Gansu Province on May 5, 1993 is also given.

**Key words:** Sand-dust storms, Northwest Region, China, high—altitude transportation.

**New Type Nonpollution Antifouling Coating for Marine Application.** Tian Jun et al. (Laboratory of Solid Lubrication, Lanzhou Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000); *Chin. J. Environ. Sci.*, **14**(5), 1993, pp. 65—68

This paper deals with the major affecting factors of the fouling living things, the present development situation of antifouling coating for marine application and the important role of initial mucosa in the adherent mechanism. The antifouling mechanism and application of the new type nonpollution antifouling coating have been emphatically discussed, based on the material of low surface free energy, hydrophilic material, biochemical material, and low toxic material. It is suggested that the low toxic material is the recent goal to solve the marine organotin pollution, but nontoxic antifouling coating of the new generation, particularly the material of low surface free energy, is at the initial stage of development. The application of this material is almost impossible in the near future.

**Key words:** marine nonpollution antifouling coating, antifouling mechanism, marine environment.

**Effects of Cobalt (II) and Nickel (II) on *Catharanthus roseus* Cell Suspension Cultures.** Zhu Lizhong (Department of Chemistry, Hangzhou University, Hangzhou 310028); *Chin. J. Environ. Sci.*, **14**(5), 1993, pp. 69—71

The effects of cobalt(II) and nickel(II) on the growth of *catharanthus roseus* (*C. roseus*) cell suspension cultures at pH 5.5 were investigated. Cell growth and cobalt or nickel uptake were monitored. When the concentrations

of Co(II) and Ni(II) were more than 4.0  $\mu\text{g/ml}$  and 2.0  $\mu\text{g/ml}$  respectively, the growth of *C. roseus* was inhibited. Minimum lethal concentrations of Co(II) and Ni(II) were 50.0  $\mu\text{g/ml}$  and 10.0  $\mu\text{g/ml}$  respectively. Cobalt (II) was more easily to be uptaken and enriched by *C. roseus* cells than nickel(II).

**Key words:** *Catharanthus roseus*, cell culture, cobalt, nickel, toxicity test.

**Study on the Some Environmentally Chemical Natures of Ether Amines  $\text{R-O-(CH}_2)_3\text{NH}_2$  in Mineral Separation Wastewater.** Tao Yinhe et al. (General Prospecting and Research Institute, Ministry of Metallurgical Industry, Baodin 071069); *Chin. J. Environ. Sci.*, **14**(5), 1993, pp. 72—75

Some tests have been made on soil-column leach, degradation and adsorption to study some environmentally chemical natures of the ether amines  $\text{R-O-(CH}_2)_3\text{NH}_2$  in mineral separation wastewater. The results indicated that: ① in water, the  $\text{R-O-(CH}_2)_3\text{NH}_2$  was degraded by following an equation of first-order biochemical reaction,  $c=c_0\exp(-kt)$ , where the temperature and pH value are two major factors affecting the degradation coefficient; ② the soil adsorbed the ether amines  $\text{R-O-(CH}_2)_3\text{NH}_2$  at a rate of over 92% and the adsorption equilibrium equation was  $q=5.335+63.29C$ ; and ③ in soil, the ether amines  $\text{R-O-(CH}_2)_3\text{NH}_2$  moved in the vertical direction by following the  $c=a\exp(-b/t)$ . These results provided a scientific basis for water quality calculation and environmental protection designing.

**Key words:** ether amines,  $\text{R-O-(CH}_2)_3\text{NH}_2$ , degradation law, degradation coefficient, soil adsorption ratio, distribution coefficient, vertical direction movement.

**Collection with a Graphite Probe Filter/Determination of Trace Copper in Atmospheric Particulate Matter by Graphite Probe furnace Atomic Absorption Spectrometry.** Zhang Bicheng (Department of Chemistry, Hubei University, Wuhan 430062); *Chin. J. Environ. Sci.*, **14**(5), 1993, pp. 76—78

Direct determination of trace copper in atmospheric particulate matter was done by graphite probe furnace atomic absorption spectrometry after collection with a graphite probe filter. The new method was simple and rapid. The concentration of copper and absorbance (peak-area mode) showed excellent linear relation in the range of 0—550