

船舶防污方法研究进展

麻春英

(华东交通大学材料科学与工程学院材料系,南昌 330013)

摘 要 海洋生物污损是制约船舶业发展的重要问题。人们很早就开始对防污方法进行研究并先后采用机械除污法、涂覆防污涂料法、表面改性法等去除海洋附着生物。综述了船舶防污方法及其研究进展,通过分析各种防污方法的特点,指出了存在的问题,并对未来船舶防污的发展前景进行了展望。

关键词 船舶,海洋生物污损,防污方法,表面改性,低表面能

Research and development of marine antifouling method

Ma Chunying

(Department of Materials, School of Materials Science and Engineering,
East China Jiaotong University, Nanchang 330013)

Abstract Marine biofouling is an important problem which restrict the development of the ships industry. People have studied on antibiofouling for many years since long time ago. They used mechanical method, surface coating and surface modification etc. The current research status of marine antibiofouling was described, introduced the features and research progress of various methods. By comparing the advantages and disadvantages of various methods were summarized, and proposed a possible developing direction of marine antibiofouling.

Key words ship, marine biofouling, antifouling method, surface modification, low surface energy

可附着并长期生长在船舶和海洋中各种设施表面的动物、植物和微生物通称为海洋附着生物^[1]。研究表明^[2],大约有 4500 种海洋生物分布在世界各地的海域中,其中属于附着生物的海洋生物达 2000 多种。对船舶航运业而言,海洋附着生物会造成许多不利的影响:增加船舶表面的粗糙度,导致摩擦阻力明显提高、船速降低,油耗增加,油耗最高可达到 30%^[3];附着生物会产生一种破坏性极强的张力,能够剪开、破坏船底漆膜,使船体失去保护,进一步加剧船舶的破坏,增加了进坞维修的次数;附着生物新陈代谢过程中,会分泌出有机酸,使船底钢板及水下设施发生酸性腐蚀,加剧其表面的破坏,明显缩短使用寿命^[4];海水系统及阀门因附着生物而发生污损,会导致管路中水流速度下降,甚至发生堵塞、破坏系统等严重后果,将直接影响航运的效率和船舶运行的安全性,给船舶业带来巨大的经济损失^[5-6]。

为了解决生物污损问题,人们对附着生物的附

着机理进行了研究。海洋生物的附着是极其复杂的过程,大致可以分为 2 个阶段:第一阶段,附着生物与被附着表面接触的过程中分泌一种黏液,润湿并分散在被附着物体的表面,完成初步的定居;第二阶段,附着生物进一步通过化学键合、静电作用,机械联锁及扩散作用与物体表面牢牢地粘附在一起,完成附着。海洋生物一旦完成稳定的附着,就很难将其从被附着物体表面剥落下来。研究表明,润湿是附着的前提,通过改变材料表面的结构、性能来阻断附着,成为防止和减少材料表面生物污损的重要手段。决定材料表面防污性能的因素很多,包括表面张力(表面能)、弹性模量、涂膜厚度、极性、表面光滑性、表面分子流动性等。学者从不同切入点进行研究,不断地探索和研究阻断生物附着的方法,并取得了丰硕的研究成果。船舶防污方法主要包括机械除污法、涂覆防污涂料、表面改性法、生物防污法等。笔者介绍了船舶防污常用方法及其研究进展,指出开发新型、绿色环保防污方法是未来的发展方向。

基金项目:江西省自然科学基金(20161BAB206162);江西省载运工具与装备重点实验室资助项目(14JD02)

作者简介:麻春英(1977-),女,讲师,从事载运工具运用工程、材料表面改性及材料加工研究工作。

1 机械除污法

机械除污法^[7]是最早出现、最传统的去除海洋附着生物的方法。该方法利用各种工具,通过外力、物理作用定期地铲除附着的生物体。其特点是工具简单、方便易行,但是效果差,而且需频繁操作。随着先进技术的出现,该方法也日趋系统化、专业化。但特制的专用工具、专用检修室和涂装站、大量人力投入等,使该方法耗资较大,而且脱除海洋附着生物的效果维持的时间仍然较短,因此应用受到限制。

2 涂覆防污涂料

与机械除污法相比,涂覆防污涂料是相对经济、有效的防污方法。各种防污涂料的防污原理不同,先后经历了高毒向低毒、无毒转变的发展过程。随着科技的发展,顺应社会发展要求和环保的需要,不含有毒防污剂的环境友好型防污涂料逐渐受到关注,人们开始研究无毒、高效、广谱的防污涂料。目前,这类防污涂料主要包括无锡自抛光防污涂料、低表面能防污涂料和仿生涂料等。与传统防污涂料相比,这些新型涂料无毒、无污染,因此具有广阔的发展前景^[8]。

2.1 无锡自抛光防污涂料

无锡自抛光防污涂料是一种含有机铜、有机锌、有机硅和有机小分子的涂料,其水解反应式如图 1 所示^[9]。涂料基料不溶于水,其侧链部位为含防污剂的共价键,海水中含有丰富的钠、钾、钙等金属离子,涂料在海水中水解之后,防污剂被上述离子置换形成亲水基团起到防污作用;在不断水解、置换过程中,表层的亲水基团积累到一定浓度后便自行脱落,内层的涂料继续与海水作用,完成防污剂释放,周而复始,持续发挥防污和自抛光作用。

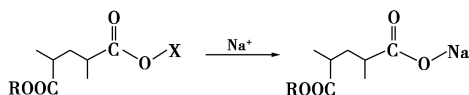


图 1 无锡自抛光防污涂料水解反应式

(注:X 为可发生水解的侧链有机体。)

无锡自抛光防污涂料防污效率高且持续时间长,在各种防污涂料中效果最好、发展速度最快。据英国 IP 公司统计,20 世纪 80 年代,全世界 60%~70% 的船舶使用的都是无锡自抛光防污涂料。由于该涂料含毒性物质,一旦进入海水对海洋生物具有普遍的杀伤和抑制生长作用,因此对生态环境有一

定的负面影响^[10]。

2.2 低表面能防污涂料

表面能表征的是一个表面与另一个表面连接的能力^[11],包括固体表面、液体表面和气体表面。表面能越高,则表面越活跃越,容易被附着;表面能低的表面浸润性差,附着力小^[12-13],附着生物难以附着或附着不牢。低表面能防污涂料是基于涂料表面的物理作用进行防污的。研究表明,表面能低于 25mJ/m^2 或与液体的表面接触角大于 98° 的涂料,防污效果好,脱附容易^[14]。与无锡自抛光防污涂料相比,低表面能防污涂料属于物理防污,不释放有毒物质,对海洋环境更友好,性价比更高,从根本上解决了防污涂料对海洋环境的污染问题,已成为目前船舶防污涂料的研究热点之一^[11,15-16]。缺点是静态设备的防污应用受限,并且容易引起异域生物入侵^[17]。

低表面能防污涂料正在朝着有机硅系列低表面能防污涂料和有机氟系列低表面能防污涂料方向发展。到目前为止,前者的发展比后者的发展要成熟得多,后者受自身因素的制约主要还处于实验室研究阶段,而前者已进入市场^[18]。

2.2.1 有机硅系列低表面能防污涂料

有机硅系列低表面能防污涂料使用的化合物基料主要是有机硅树脂、硅橡胶及其改性物质等,具有表面能低、憎水性强、结构稳定、表面更平滑等特点。使用的基料不同,涂料的防污性能也不相同:以硅橡胶为基料的防污涂料表面能很低,但成本高,施工难度大,与固体表面的附着力差,不容易贴服;以有机硅树脂为基料的防污涂料成本低,操作性强,但其力学性能和重涂性差。

2.2.2 有机氟系列低表面能防污涂料

有机氟系列低表面能防污涂料的研制难度比有机硅系列防污涂料大得多。早在 20 世纪 30 年代,美国就开展了对聚四氟乙烯表面能的研究^[1]。田军等^[19-21]在有机氟低表面能防污涂料的研究方面取得了重大进展;Schmidt 等^[22]通过研究使涂膜表层中的氟含量远远高于整体涂料体系的氟含量,从而使涂膜具有明显的低表面能^[23]。但到目前为止,有机氟系列低表面能防污涂料仍然处于研发阶段,还没有可以大量使用的工业化产品。

2.3 仿生涂料

仿生涂料的设计灵感来自自然界的一些生物,如生活在淡水和海洋中的一些动植物:水黽、荷叶、海豚、鲸鱼、鲨鱼、海藻等。这些生物有一个共同的

特点就是可以利用“天生”的机能摆脱其他生物的附着。这些生物的表面具有特殊的结构,比如海豚的皮肤表面存在微米级沟槽^[1],同时可以分泌特殊的黏液,因此其皮肤具有低表面能的特性;或者像海藻一样通过表面形成的一些化学物质来阻止生物的附着^[24-25]。人们从这些生物自身的防污机理中获得启发,研制出具有类似特性的仿生涂料。仿生涂料的研究虽然取得了一定的进展,但到目前为止,距离产业化尚需一段时间^[24-25]。

3 表面改性法

表面改性是目前防止生物污损方法中发展最快的,不仅是表面化学中的热门课题,也是界面工程的重要研究方向。表面改性常用的方法包括:溶胶-凝胶法、刻蚀技术、化学气相沉积法等^[26]。

3.1 溶胶-凝胶法

溶胶-凝胶法是通过水解的方法来制备材料,采用的前驱体通常为金属醇盐或无机盐等。该方法制备的表面特征均匀、烧成温度低,与传统的制备方法相比具有突出的优势^[27]。Rao等^[28]采用溶胶-凝胶法以甲基三甲氧基硅烷为前驱体,氨水为催化剂,在甲醇溶液中制备出粗糙的含硅气溶胶表面,其接触角可达 170° 。采用类似方法,Shirtcliffe等^[29]也得到了形貌相似的超疏水表面。

3.2 刻蚀技术

刻蚀技术分为湿法刻蚀和干法刻蚀,主要应用于半导体工艺中。相比较而言,湿法刻蚀对温度更加敏感,反应过程中产生的化学废物更多,污染更大,工艺的重复性也比较差,而干法刻蚀在这些方面更具优势。Youngblood等^[30]用射频等离子体刻蚀双轴取向的聚丙烯膜,获得超疏水表面,其前接触角和后接触角分别为 172° 、 169° 。Bico等^[31]利用模板刻蚀法结合氟化处理,制备的含硅表面其表面接触角可达 167° 。Feng等^[32-33]利用激光刻蚀获得表面粘附力较低的有机硅表面,而且随着表面粗糙度的增加,粘附力显著降低。

3.3 化学气相沉积法

化学气相沉积法也是比较成熟的表面改性方法,该方法利用气态或蒸气态的物质在气相或气固界面上反应生成固态沉积物。Lau等^[34]通过在碳纳米管阵列薄膜表面沉积一层聚四氟乙烯膜,得到具有良好疏水性的表面。Jiang等^[35]在石英表面阵列不同形貌的超疏水碳纳米管,获得的表面接触角均大于 160° 。

表面改性方法的实质是通过技术手段在基体材料的表面构建具有疏水特性的各种结构,但是由于需要专用的工艺设备和容器,因此也在一定程度上制约了其发展。

4 生物防污法^[36]

研究表明某些生物活性物质具有防污的特性,比如有机酸、无机酸、内酯、萜类、酚类、甾醇类和呋喃类等天然化合物。近年来研究发现,酶对附着生物也能够起到阻止和抑制附着的作用。研究人员通过研究生物防污剂的防污机理,找到具有防污功能的官能团,并通过化学合成的方法设计出低毒、无毒的生物防污剂。因使用的生物防污剂具有自清洁和自我更新的能力,因此生物防污法可以在很长一段时期内维持效用。但是大多数动植物中生物活性物质含量较低、提取成本高,加上外部环境因素的影响,致使生物防污剂未得到广泛的应用,仍有不少问题亟待解决。

5 结语

海洋生物污损会对船舶、海下工事构件等造成腐蚀破坏,最终带来重大的经济损失,防止海洋生物污损已成为亟待解决的问题。机械除污法效率低、成本高;防污涂料保证了防污效果,降低了成本,但有毒涂料在使用过程中最终会对生态环境造成破坏,有些甚至会危害人类的健康;无毒涂料更符合现代社会的环保要求,但其生产技术要求更高,技术难度大,一些新型无毒防污涂料仍处于实验室研究阶段;表面改性方法可以赋予材料表面防污的能力;利用自然界中一些生物自身具有的防污特性,可以设计出具有类似特性的仿生表面来进行防污损等。

总之,污损生物在固体表面的附着受多种因素的影响,学者从不同的因素、不同的角度入手,不断研究各种防污方法。随着科技的进步,绿色、环保、高效的防污方法是未来的发展方向。

参考文献

- [1] 程宇锋,蔡文俊,孙国亮.船舶低表面能防污涂料研究进展[J].化学工程师,2010(9):36-37;41.
- [2] 张淳,史春晖.船舶防污涂料[J].中国修船,2004(1):43-45.
- [3] 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.
- [4] 魏锦生.关于船舶防污涂料探讨[J].航海技术,1994(4):63-64.

- [5] Clare A S. Natural ways to banish barnacles[J]. New Scientist, 1995, 145(1965): 38-41.
- [6] 刘学英. 海洋涂料的现状与开发前景[J]. 化工新型材料, 1991, 19(12): 8-11.
- [7] 张洪荣, 原培胜. 船舶防污技术[J]. 船舶科学技术, 2006, 1(28): 10-14.
- [8] 丁树丹, 顾彩香, 于阳, 等. 船舶防污涂料的研究进展[J]. 中国水运, 2011, 11(6): 22-23; 45.
- [9] 张凯, 程永清, 吕晓燕. 低毒自抛光防污涂料发展现状[J]. 涂料技术与文摘, 2008(1): 4-7.
- [10] Chambers L D, Stokes K R, Walsh F C, et al. Modern approaches to marine antifouling coatings[J]. Surface & Coatings Technology, 2006, 201(6): 3642-3652.
- [11] 边蕴静. 低表面能防污涂料的防污特性理论分析[J]. 中国涂料, 2000, 15(5): 36-39.
- [12] Lindner Eler. Low surface free energy fouling resistant coatings[C]. Recent Development in Biofouling Control. New Delhi: Oxford IBH publication, 1994: 305-311.
- [13] Brady Jr R F, Bonafede S J, Schmidt D L. Self-assembled water-borne fluoropolymer coatings for marine fouling resistance[J]. Surface Coatings International, 1999(12): 582-585.
- [14] Lindner, Elek. A low surface free energy approach in the control of marine biofouling[J]. Biofouling, 1992, 6(2): 193-205.
- [15] 吴始栋. 船舶防污技术发展现状[J]. 船舶物资与市场, 2001(4): 46-49.
- [16] 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): 7-11.
- [17] 钱斯文. 低表面能及仿生表面微结构防污技术[D]. 长沙: 国防科学技术大学, 2008.
- [18] 康永. 低表面能防污涂料[J]. 涂装与电镀, 2012(6): 13-15; 23.
- [19] 田军, 徐锦芬, 潘光明, 等. 含氟的聚合物及其应用[J]. 功能高分子学报, 1995, 8(4): 504-511.
- [20] 田军, 薛群基. 无毒防污涂层表面的化学结构的研究[J]. 环境科学, 1998(1): 46-49.
- [21] 田军, 辜志俊. 低表面能材料上海生物附着的研究[J]. 涂料工业, 1998(1): 11-14.
- [22] Schmidt D L, Dekoven B M. Characterization of a new family of nonwetable, nonstick surfaces[J]. Langmuir, 1996, 12(2): 518-529.
- [23] 张人韬. 水性氟硅涂料及其自分层效果研究[J]. 新型建筑材料, 2002(6): 19-21.
- [24] 丁树丹, 顾彩香, 于阳, 等. 船舶防污涂料的研究进展[J]. 中国水运, 2011, 11(6): 22-23; 45.
- [25] 李旭朝. 仿生学在涂料开发中的应用[J]. 现代涂料与涂装, 2006(7): 47-49.
- [26] 李明淦, 李燕, 张帆, 等. 固体表面改性用于防治生物污损研究进展[J]. 海洋环境科学, 2015, 34(1): 156-160.
- [27] 杨南如, 余桂郁. 溶胶-凝胶的基本原理与过程[J]. 硅酸盐通报, 1992, 11(2): 56-63.
- [28] Rao A V, Manish M K, Amalnerkar D P, et al. Superhydrophobic silica aerogels based on methyltrimethoxysilane precursor[J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 2003, 330(12): 187-195.
- [29] Shirtcliffe N J, McHale G, Newton M I, et al. Intrinsically superhydrophobic organosilica sol-gel foams[J]. Langmuir, 2003, 19(14): 5626-5631.
- [30] Youngblood J P, McCarthy T J. Ultrahydrophobic polymer surfaces prepared by simultaneous ablation of polypropylene and sputtering of poly(tetrafluoroethylene) using radio frequency plasma[J]. Macromolecules, 1999, 32(20): 6800-6806.
- [31] Bico J, Marzolin C, Quéré D. Pearl drops[J]. Europhys Lett, 1999, 47(2): 220-226.
- [32] Feng L, Song Y, Zhai J, et al. Creation of a superhydrophobic surface from an amphiphilic polymer[J]. Angew Chem Int Ed, 2003, 42(7): 800-802.
- [33] Feng L, Yang Z L, Zhai J. Superhydrophobicity of nanostructured carbon films in a wide range of pH values[J]. Angew Chem Int Ed, 2003, 42(35): 4217-4220.
- [34] Lau K K S, Bico J, Teo K B K, et al. Superhydrophobic carbon nanotube forests[J]. Nano Letters, 2003, 3(12): 1701-1705.
- [35] Jiang L, Zhao Y, Zhai J. A lotus-leaf-like superhydrophobic surface: a porous microsphere/nanofiber composite film prepared by electrohydrodynamics[J]. Angew Chem Int Ed, 2004, 43(33): 4338-4341.
- [36] 宓宇晓, 周泽华, 王泽华, 等. 海工构件防生物吸附涂料的研究进展[J]. 材料导报, 2015, 29(2): 35-39.

收稿日期: 2018-02-27

修稿日期: 2019-03-10

(上接第 30 页)

- [31] Xu M, Han J M, Wang C, et al. Fluorescence ratiometric sensor for trace vapor detection of hydrogen peroxide[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2014, 6(11): 8708-8714.
- [32] Lin H W, Suslick K S. A colorimetric sensor array for detection of triacetone triperoxide vapor[J]. Journal of The American Chemical Society, 2010, 132(44): 15519-15521.
- [33] Mamo S K, Gonzalez-Rodriguez J. Development of a molecularly imprinted polymer-based sensor for the electrochemical determination of triacetone triperoxide (TATP)[J]. Sensors, 2014, 14(12): 23269-23282.
- [34] Mbah J C, Steward S, Egiebor N O. Solid membrane electrode assembly for on board detection of peroxides based explosives[J]. Sensors And Actuators B-Chemical, 2016, 222: 693-697.
- [35] Girotti S, Ferri E, Maiolini E, et al. A quantitative chemiluminescent assay for analysis of peroxide-based explosives[J]. Analytical And Bioanalytical Chemistry, 2011, 400(2): 313-320.
- [36] Parajuli S, Miao W J. Sensitive determination of triacetone triperoxide explosives using electrogenerated chemiluminescence[J]. Analytical Chemistry, 2013, 85(16): 8008-8015.

收稿日期: 2018-02-28

修稿日期: 2019-03-25