

特约专栏

舰船防污涂料的使用需求及研究进展

曹京宜, 方志刚, 杨延格, 李 亮, 赵 伊

(中国人民解放军 92228 部队, 北京 100072)

摘 要: 海洋生物附着导致的生物污损是舰船航行过程中面临的一大难题, 涂装防污涂料被认为是防止海洋生物污损舰船最经济有效的方法。根据舰船的服役特点, 介绍了舰船防污涂料对于长效性、动静普适性和海域广谱性的使用需求, 提出研发环保型长效防污涂料是当前防污损研究领域的一大挑战。简单综述了自抛光型防污涂料、污损释放型防污涂料、仿生型防污涂料、表面自愈型防污涂料以及其他防污新技术的发展, 指出自抛光型防污涂料仍是当前稳定批量应用的主流产品, 其他新型防污技术的防污期效仍需经过实际应用验证。随着环保要求的日趋严格, 防污机理研究的不断深入以及防污性能评价方法的不断完善, 新型环保防污涂料的研制将逐渐加快并得到广泛应用。

关键词: 防污涂料; 自抛光; 使用需求; 研究进展; 舰船

中图分类号: TQ637 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2020)03-0174-05

Research Progress and Usage Requirements of Antifouling Coatings for Ship

CAO Jingyi, FANG Zhigang, YANG Yange, LI Liang, ZHAO Yi

(Unit 92228 of the Chinese People's Liberation Army, Beijing 100072, China)

Abstract: Biofouling caused by the attachment of marine organism is a big problem in the process of sailing ships. Painting antifouling coating is considered to be the most economical and effective way to prevent marine organisms from defacing ships. This paper introduced the demands of antifouling coating for ships including the long-term activity, suitability in both static and dynamic seawater, universality in different oceans based on the service characteristics of ships. It is pointed out that developing an environmental friendly antifouling coating with long-term activity is still a challenge in the field of antifouling coatings research. The developments of self-polishing antifouling coating, fouling release antifouling coating, bionic antifouling coating, self-healing antifouling coating and other new antifouling technologies are reviewed. It is concluded that self-polishing antifouling coating is still the mainstream product in the antifouling coating market, and other new antifouling technologies still need to be verified through practical application. With the increasing strictness of environmental protection laws, deeper research of antifouling mechanism and the continuous improvement of the antifouling performance evaluation methods, development of the new type of environment-friendly antifouling coating will be speeded up and get widely used.

Key words: antifouling coatings; self-polish; usage requirements; research progress; ship

1 前 言

随着“海洋强国”和“一带一路”战略的提出, 海洋已成为我国经济 and 军事要地。海洋环境造成的腐蚀以及海藻、藤壶等海洋生物附着带来的污损是舰船在航行中面临的两大难题。

海洋生物物种丰富, 现已初步探明的海洋生物达几十万种, 其中藤壶、牡蛎、贻贝和石灰虫等海洋生物常附着生长在船底。海洋生物附着给船舶航行带来了极大危害, 将直接导致船舶燃油消耗增加、航速降低以及战斗力发挥受到影响。据统计, 水线以下船壳污损面积达 5%, 燃料将增耗 10%; 污损面积达 10%, 燃料将增耗 20%; 污损面积大于 50%, 燃料将增耗 40% 以上。此外, 对于舰船而言, 航速是其机动性和战斗力的基础, 一艘被海洋生物严重污损的舰船, 可导致其航速从 18 节降到 13 节, 在生长旺季, 海洋生物在舰船上的附着量可高达 20 kg/m², 极大地阻碍了舰船在航率的提高和战斗力的

收稿日期: 2019-06-28 修回日期: 2020-02-25

基金项目: 中国博士后科学基金项目(2017M613383)

第一作者: 曹京宜, 女, 1972 年生, 研究员,

Email: Caojy_22@163.com

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.201906039

发挥。据美军统计,每年有一半的燃料费花在补偿由于防污漆失效引起的舰船减速上,一艘万吨远洋货轮,如果其船底污损面积达10%,将带来100万美元的损失。此外,重涂防锈、防污涂料还要花费大量的占坞费和劳务费。因此,开发长效防污涂料、减少舰船全寿命周期内的进坞次数以及提高舰船在航率和航行速度,一直是舰船防污涂料领域重要的研究课题。

2 我国舰船防污涂料的特点

防污涂料是一种具有防止海洋生物附着功能的特殊涂料,通过将其所包含的活性成分(毒剂)以非常低的速率逐步释放到海水中,达到抑制和阻止海洋生物在船舶等海洋钢结构上附着和生长的目的,从而最大限度地降低船舶的油耗,延长涂层的使用寿命,减少不必要的维修支出。近10 a来,我国不断加速海军建设,由近海、浅海走向远海、深海,大于6000 t的大吨位导弹驱逐舰、两栖登陆舰、20 000 t以上的补给舰、具有隐身功能的常规动力潜艇和核潜艇呈井喷式发展。未来10 a将是舰船和舰船涂料发展的黄金时期,舰船的大型化和长寿命设计对舰船涂料的性能提出了更高的要求,同时为新型舰船涂料的研发和创新注入了活力^[1]。

我国舰船涂料的国产化始于1966年4月18日(简称“418会战”),国家号召全国科技力量开始对船底防污漆进行系统的研究,先后研制出沥青系、乙烯系、氯化橡胶系和丙烯酸系等多种类别的常规防污涂料,涌现出一批优秀的防污涂料产品,如20世纪80年代和90年代舰船使用的72-19长效防污漆、71-33三年期效防污漆、839丙烯酸防污漆和目前使用的长效自抛光防污漆等。

舰船对船底防污涂料的要求有别于普通船舶,这是由舰船的使用需求决定的。第一,要求防污涂料具有较长的防污期效。舰船进坞维修是一项系统性工程,要消耗大量的人力、物力和财力,减少舰船进坞次数,延长舰船进坞维修周期,有利于其战斗力的发挥和全寿命的保障。因此,舰船的防污期效要比一般民船和商船长,至少要在3 a以上。第二,要求防污涂料具有动静普适性。舰船除了日常航行执行任务外,还需经常靠港驻泊,在靠港时间内,是海洋生物最容易繁殖附着在船底的时候,这就要求舰船防污涂料在静态时同样具有良好的防污效果。第三,要求防污涂料具有海域广谱性。舰船经常要执行任务,且任务具有不确定性,航线的不确定使得舰船的活动范围较大、遇到的海洋生物种类繁多,这就要求舰船防污涂料在不同的海域均具有优异的防污效果。

3 舰船防污涂料面临的问题

3.1 长效问题

长效性和环保性是国内外舰船防污涂料研究发展的共同目标。以美国海军系统司令部的一项防污涂料发展计划最具代表性,美国海军根据全寿命周期保障要求,通过长效防污涂料研制技术和水下清洗工艺等多种手段的不断改进,在20 a内将航母的坞修间隔期从6 a提高到12 a。我军大型舰船现已对满足6~8 a坞修间隔期的船底防污涂料提出使用需求。

我国防腐和防污涂料的现状,无论是理论研究还是实际应用性能,都与国外存在一定差距。目前国内船舶市场上防腐防污效果好的涂料以国外大品牌居多,如Jotun、IP等,国内船舶防污涂料的防污期效一般为3~5 a,与美国涂料12 a的防污期效相差较远。

3.2 环保问题

三丁基锡(TBT)防污涂料自20世纪以来被广泛使用,但是由于其影响海洋生态环境甚至危害人类健康,于2008年1月被国际海事组织(IMO)禁止使用。此外,氧化亚铜(Cu_2O)具有良好的生物杀伤性能,作为主要防污剂被广泛应用于海洋防污涂料中。据统计,全世界每年用于船舶防污涂料及杀虫剂的 Cu_2O 占其工业总产量的90%以上。以美国加州为例,在该地区登记使用的防污涂料中,就有179种以上含有 Cu_2O 。虽然 Cu_2O 防污剂仍在被大量使用,但由于Cu存在环境风险问题,导致其一直处于被审查当中,一些国家和地区已对 Cu_2O 防污剂的使用范围和使用量进行了限制。例如,加拿大规定所有登记的含Cu防污涂料的 Cu^{2+} 渗出率必须小于 $40 \mu\text{g}/(\text{cm}^2 \cdot \text{d})$;我国环保部制定的《环境标志产品技术要求 船舶防污漆》中也对含Cu防污涂料的 Cu^{2+} 渗出率进行了限制;美国涂料协会(ACA)将含Cu防污涂料在商业渔船和小型商船上的豁免延续到2013年底。随着船舶防污技术的发展,更加环境友好的防污涂料必将取代以 Cu_2O 作为主要防污剂的防污涂料。

4 舰船防污涂料的研究进展

4.1 自抛光型防污涂料

自抛光型防污涂料是一个划时代的产品,其以丙烯酸或甲基丙烯酸类可水解树脂为基料,以含有有机金属Zn, Cu或Si的基团代替有机Sn,复配 Cu_2O 防污剂,最终形成应用最为广泛的以聚丙烯酸锌树脂、聚丙烯酸铜树脂和聚丙烯酸硅树脂为基料的自抛光型涂料。

另一类研究较多的自抛光型涂料是降解型自抛光涂料,这类涂料的树脂基料主要是藻类、细菌等微生物分

泌的可生物降解型高分子,从动物身上提取的壳聚糖或明胶以及人工合成的主链含酯键、酰胺键和醚键等可降解高分子。海上挂板实验表明,将 ε -己内酯/丙交酯或 ε -己内酯/ δ -戊内酯以不同比例混合制备的防污涂料具有良好的防污效果。Ma 等^[2, 3]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重要研究进展,他们通过将 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,合成了主链可降解、侧链可水解的丙烯酸硅烷酯基“双解”自抛光共聚物,该共聚物结构及防污机理如图 1 所示。

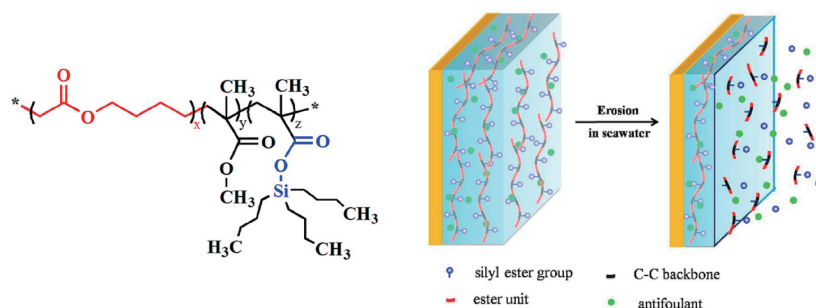


图 1 主链可降解侧链可水解的自抛光共聚物结构及防污机理^[2, 3]

Fig. 1 Structure and antifouling mechanism of the self-polishing polymer with degradable main chain and hydrolyzable side chain^[2, 3]

4.2 污损释放型防污涂料

污损释放型防污涂料是通过改变涂料基材的构成,制备出具有低表面自由能的涂层,使微生物分泌的体外生物粘液难以在涂层表面润湿,从而使海洋污损生物难以附着或附着不牢,最终达到船体表面清洁防污的效果。经过多年的研究积累,污损释放型防污涂层已经形成了有机硅系、氟化物系和硅氟改性聚合物系 3 大研究体系,其中有机硅系因价格低、性能突出而最受关注。目前污损释放型防污涂料已有商品化品种,但由于成本高、与防腐底漆附着力低和施工困难等因素,未能得到广泛应用。

有机硅树脂表面能低、弹性好、表面平滑且结构稳定,具有良好的防污效果,是污损释放型防污涂料的首选基料。从首次提出海洋防污涂料中使用有机硅树脂作为基料到取得第一个有机硅海洋防污涂料的专利,经历了 10 a 的研发历程^[4, 5]。直到 2006 年聚二甲基硅氧烷(PDMS)涂料首次实现商业化,PDMS 因其较低的表面能以及良好的持久性被认为是应用前景广阔的无杀生剂型防污涂料^[6-8]。在上述基础上,研究者进一步对硅氧烷进行研究,并取得了一系列进展。Wei 等^[9]利用有机硅改性的丙烯酸树脂与硫氧吡啶锌混合,制备出复合防污涂料,此防污涂料具有优异的防污性能。Xie 等^[10]将甲基丙烯酸十二氟庚基酯(DFMA)、丙烯酸三氯生(TA)和 3-巯基丙基三甲氧基硅烷(KH590)的端粒接枝到双硅烷醇封端的 PDMS 上,得到一种新型自分层有机硅涂料。一方面,该改性 PDMS 涂层由于含有非浸出的防污基团,可以显著抑制海洋细菌生物膜的生长和硅藻的粘附;另一方面,该改性 PDMS 涂层表现出良好的污损释放性能,

这是由于其继承了可形成物理动态表面的 PDMS 的低表面能(约 20 mJ/m²)和低弹性模量(<2 MPa)。Selim 等^[11]制备出一种新型超疏水系列有机硅/ β -MnO₂ 纳米棒复合材料,并成功开发出一种船用污损释放涂料,同时研究了如何通过控制 β -MnO₂ 纳米棒的制备及其在有机硅基质中的分布来影响涂层的自清洁和防污功能。研究结果表明,该船用污损释放涂料表面接触角和自由能分别为 158°和 12.65 mN/m。美国 PPG 公司研发的 Sigmaglide 1290 产品,100%采用分子水平的硅氧烷树脂,形成的涂层表面硅氧烷密度高,可实现动态的表面再生,在具备高防污性能的同时可克服涂层表面受紫外线、太阳光及污染物的作用而劣化失效的缺点^[12]。

4.3 仿生型防污涂料

在自然界中,许多无柄和固着的海洋生物具有防止细菌繁殖、抑制污损生物附着的能力,例如蟹类、鲨鱼皮和软珊瑚等。基于仿生学研究发展而来的表面微结构灵感正是源于此,荷叶表面的微凸起结构为荷叶保持疏水效果,使其具有优异的自清洁功能^[13];鲨鱼体表的鳞片状结构有效降低了鲨鱼在海水中的阻力,有利于其快速行进;蜉蝣体表的结构使其具有优异的减粘附效果。上述微结构可以进一步改善涂层的自抛光和超疏水特性,有利于降低海洋生物在舰船表面的粘附力、粘附量和粘附率。

Bing 等^[14]受软珊瑚表面的防污性能启发,制备了石墨烯-硅氧烷弹性体(GSE)复合防污涂料,并借鉴触手结构对其进行改性,获得了具有触手结构的 TS-GSE 防污涂料。该防污涂料具有可调节的弹性模量、较低的表面能和强电负性,所有这些物理特性均对防污有益。分别在

静态和动态条件下对该防污涂料进行了细菌附着测试,结果表明,TS-GSE 抗粘连涂层对革兰氏阴性和革兰氏阳性细菌均显示出强大的抗粘连活性。Aizenberg 等^[15]仿照猪笼草的特殊结构,以具有多孔型硅烷化纳米阵列结构的环氧树脂为基底,向其表面灌注低表面能液体全氟代三正戊 FC-70,使得该多孔基材表面形成具有分子级别光滑度的全疏润滑层。这种超润滑表面用液-液界面取代了传统的以荷叶为代表的固-液界面,克服了普通超疏水材料表面不耐压等缺陷。Jin 等^[16]受海豚柔软皮肤的启发,制备了氧化石墨烯/硅橡胶复合膜。该复合膜具有低的表面自由能和可调节的弹性模量,这对于防止生物污损是有益的。在静态条件下的硅藻附着研究表明,颜色和弹性模量的综合作用决定了该材料的防污性能。硅藻附着试验表明,氧化石墨烯含量为 0.36% (质量分数) 时,该复合膜层表现出优异的防污性能。

4.4 表面自愈型防污涂料

在过去的十几年中,防污涂料的研究往往集中在对涂层表面功能的设计上,例如自清洁、抗菌或抑制生物附着等,这些功能与涂层表面特性如化学成分、物理性质和表面形貌等密切相关。然而涂层表面是动态的,很

容易损坏,这会导致其功能下降或丧失。如防污涂层表面附着蛋白质后会使其表面结构产生缺陷,导致海洋生物如真菌、藻类等在其表面的附着速率加快进而影响其防污效果。利用自愈机制完成涂层修复,可以保持涂层的高性能并延长其使用寿命,因此涂层的智能化自愈技术已成为涂料行业关注的焦点^[17]。Liu 等^[18]通过溶胶-凝胶和热喷涂技术成功制备了超疏水的聚偏二氟乙烯(PVDF)/聚酯改性有机硅树脂(PMSR)/微球 $\text{Na}_2\text{CO}_3 @ \text{SiO}_2$ 涂层,该涂层与舰船表面接触角可达 158° ,在经过 10 次摩擦/修复循环测试后仍可恢复至原本的超疏水性能,且在碱性条件下也显示出稳定的超疏水性能。Chen 等^[19]开发了一种含桐油的微胶囊,可作为愈合剂用于环氧涂层中。Lim 等^[20]制备了含有二异氰酸酯复合物的微胶囊,可用于涂层划伤后的自修复。Sovan 等^[21]制备了以两性离子嵌段共聚物为基础的多功能自愈防污水凝胶,并利用深度传感技术分别研究了自愈前后该水凝胶的力学性能,以及牛血清白蛋白(模型蛋白)在该水凝胶涂层上的吸附情况,实验证明,该两性离子水凝胶可以减少生物膜的形成,机理如图 2 所示,此多功能水凝胶为自愈型防污凝胶涂料的应用开辟了新的方向。

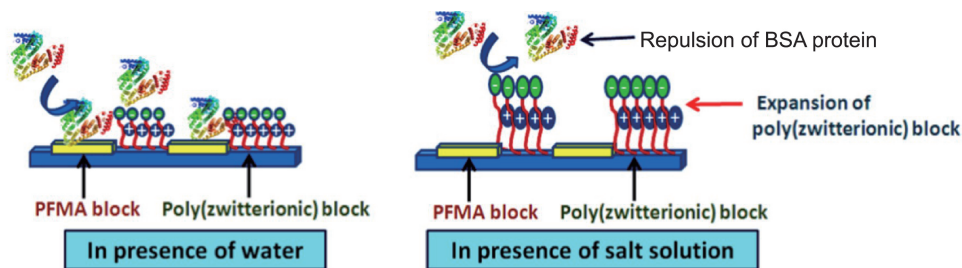


图2 防污水凝胶的抗蛋白吸附机理^[21]

Fig. 2 Protein adsorption resistance mechanism of the antifouling hydrogel^[21]

4.5 其它新技术

随着多学科交叉研究的不断深入,研究人员对防污涂料防污机理的认识也越来越深刻,新的防污技术相继涌现,如荷兰阿克苏诺贝尔公司将开发一种基于紫外线发光二极管(UV-LED)的防污技术,该技术将涂层保护与荷兰皇家飞利浦在UV-LED照明和电子领域的先进技术相结合,作用过程中紫外线从涂层表面发出,最终可达到预防区域表面生物附着的目的。丹麦Hempel公司采用硅酮水凝胶技术研制了Hempasil X3涂料产品,该涂层产品可在涂覆表面形成吸水的凝胶聚合物网,使海洋生物不能识别是否可以附着,从而实现防污。新加坡立邦公司以抗血栓形成聚合物为基础,研制了Aquaterras防污涂料产品,据报道该产品不含杀菌剂,而是依靠新型医用聚合物的持续抛光和表面微结构来确保产品具有长期的防污性能。

5 结 语

通过对各种类型防污涂料发展情况的分析可发现,目前形成商品化且稳定应用的仍是自抛光型防污涂料。污损释放型防污涂料、仿生型防污涂料和表面自愈型防污涂料因具有优异的环保性将成为研究热点,但其防污期效有待验证。随着环境保护要求日趋严格、新材料的不断研发、防污机理探索的逐步深入以及有效评估防污涂料性能方法的不断改进,新型防污涂料的研制将逐步加快步伐并得到广泛应用。

参考文献 References

- [1] 张文毓. 船舶物资与市场[J], 2018, 2: 31-35.
ZHANG W Y. Marine Equipment/Materials & Marketing[J], 2018, 150(2): 32-36.

- [2] ZHOU X, XIE Q, MA C, *et al.* Industrial & Engineering Chemistry Research[J], 2015, 54(39): 9559–9565.
- [3] MA C, YANG H, ZHOU X, *et al.* Colloids and Surfaces B: Biointerfaces[J], 2012, 100: 31–35.
- [4] LEJARS M, MARGAILLAN A, BRESSY C. Chemical Reviews[J], 2012, 112(8): 4347–4390.
- [5] MUELLER W J, NOWACKI L J. Ship's Hull Coated with Antifouling Silicone Rubber: US3702778[P]. 1972–11–14.
- [6] BAIER R E. Journal of Materials Science: Materials in Medicine[J], 2006, 17: 1057–1062.
- [7] CIRIMINNA R, BRIGHT F V, PAGLIARO M. ACS Sustainable Chemistry & Engineering[J], 2015, 3(4): 559–565.
- [8] RAFAEL S P, ARIANE V Z, FLÁVIA R B, *et al.* Progress in Organic Coatings[J], 2018, 123: 223–231.
- [9] WEI M, YE T, DAI X, *et al.* Preparing Silicone-Modified Zinc Acrylate and Zinc Pyrithione Composite Antifouling Coating Involves Washing Acrylate Monomers with Sodium Hydroxide Solution and Deionized Water in Sequence to Obtain Refined Monomers: CN110452596-A[P]. 2019–11–15.
- [10] XIE Q Y, ZENG H H, PENG Q M, *et al.* Advance Materials Interfaces[J], 2019, 6(13): 1900535.
- [11] SELIM M S, YANG H, EL-SAFETY S A, *et al.* Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects[J], 2019, 570: 518–530.
- [12] 边蕴静. 中国涂料[J], 2015, 30(08): 9–12.
BIAN Y J. China Coating[J], 2015, 30(08): 9–12.
- [13] 刘晓东, 崔向红, 苏桂明, 等. 化学工程师[J], 2017, 31(12): 54–57.
LIU X D, CUI X H, SU G M, *et al.* Chemical Engineer[J], 2017, 31(12): 54–57.
- [14] BING W, TIAN L M, WANG Y J, *et al.* Advanced Materials Technologies[J], 2019, 4: 1800480.
- [15] WONG T S, KANG S H, TANG S K, *et al.* Nature[J], 2011, 477(7365): 443–447.
- [16] JIN H C, BING W, TIAN L M, *et al.* Materials[J], 2019, 12(16): 2608.
- [17] BANERJEE S L, BHATTACHARYA K, SAMANTA S, *et al.* ACS Applied Materials & Interfaces[J], 2018, 10(23): 27391–27406.
- [18] LIU Z, WANG H, ZHANG X, *et al.* Surface and Coatings Technology[J], 2017, 327: 18–24.
- [19] CHEN Y, XIA C, SHEPARD Z, *et al.* ACS Sustainable Chemistry & Engineering[J], 2017, 5: 3955–3962.
- [20] LIM Y J, SONG Y K, KIM D M, *et al.* Polymer-Korea[J], 2015, 39(1): 56–63.
- [21] SOVAN L B, KOUSHIK B, SARTHIK S, *et al.* ACS Applied Materials & Interfaces[J], 2018, 10(32): 27391–27406.

(编辑 费蒙飞)