

专论综述

防污剂及防污涂料性能评价方法研究进展

路艳红 李昌诚 于良民* 倪春花 张世政

(中国海洋大学海洋化学理论与工程技术教育部重点实验室, 山东青岛 266100)

摘要: 防污剂是防污涂料起到防污作用的关键组分, 而实验室加速评价方法是防污涂料成功研发的基本保障。简单介绍了常用防污剂的种类以及它们对环境的影响。详细阐述了近几年来研发的新型防污剂, 如芦竹碱、二硫代酰胺化合物的作用机理。针对不同类型的防污涂料, 列举了几种快速评价方法, 简单介绍了实验室目前所用评价方法。并对防污涂料的发展作了展望。

关键词: 防污剂; 防污涂料; 防污性能评价方法

中图分类号: TQ 630.7 **文献标识码:** A **文章编号:** 1009-1696(2013)01-0023-06

0 引言

19世纪中叶, 人们在树脂基料中加入有毒防污剂(如氧化亚铜、砷、汞等)制成防污涂料, 达到了有效的防污效果。二战后, 由于氧化砷、汞化合物引发的健康与安全问题, 使含氧化亚铜的防污涂料应用广泛。20世纪50年代末至60年代初, 含三丁基锡化合物(TBT)的自抛光防污涂料得到广泛应用, 但后来发现TBT会导致软体动物的野生数量受影响^[1]、腹足类海产性畸变^[2], 因此限制TBT使用的法规纷纷出台, 国际海事组织为加强海洋环境保护, 出台了《国际控制船舶有害防污涂料系统公约》, 规定自2008年1月1日起, 所有船舶完全禁止使用含TBT的防污涂料, 这就亟需开发新型低毒环保防污剂。

通常含新型防污剂的防污涂料进入市场前需经历海港浮筏挂板实验、小面积涂船实验和海上实船考核3个阶段, 由于上述方法的试验时间长、花费大, 所以建立简便、快速的实验室评价方法成为快速开发防污涂料的重要保证。

本文介绍了一些目前常用的防污剂及防污涂料的评价方法, 并简单概述了本实验室目前采用的防污涂料评价方法。

1 防污剂

1.1 目前常用防污剂

由于氧化亚铜对植物性海生物几乎无效, 有机锡也早已被禁用, 因此人们纷纷寻找其它能对植物性海生物奏效的防污剂。出于环保角度, 要求这些防污剂在进入海水后能够很快分解或降解为无毒化合物。目前有16种防污剂被认可, 其中美国有3种认可: 2-巯基吡啶-1-氧化物的锌络合物(Zinc Omadine)、4, 5-二氯代-2-正辛基-4-异噻唑啉-3-酮(sea-Nine211或Kathon 528)和2-甲基硫代-4-丁胺基-6-环丙胺-S-三嗪(Irgarol 1051); 欧盟和澳洲则前2种被认可; 英国除上述3种被认可外, 还有另外6种被认可: 2, 3, 5, 6-四氯代-4-(甲基磺酰)吡啶(TCMS pyridine)、(2-硫氰甲基

[收稿日期] 2012-10-12

[基金项目] 863计划(2010AA065104; 2010AA09Z203); 海洋公益性行业科研专项经费项目(201005028-2)。

[作者简介] 路艳红, 女, 硕士研究生, 主要从事环境友好型防污涂料的研究。

*通信作者: 于良民。

硫) 苯骈噻唑(TCMCB)、2, 4, 5, 6-四氯代间苯二氰(Chlorothalonil)、3-(3, 4-二氯代苯基)-1, 1-二甲脲(Diuron)、乙撑联二硫代氨基甲酸锌(Zineb)和N, N-二甲基-N'-苯基(N'-氟代二氯化甲基硫代磺酰胺)(Dichlorofluamid); 而日本造船研究协会认可了英国认可9种中的8种(对TCMCB未予认可), 再外加三苯基硼吡啶络合物(KH101)、2, 4, 6-三氯代苯基顺丁烯二酰亚胺、福美锌(Ziram)、福美双(Thiram)、丁基氨基甲酸3-碘代-2-丙炔脂、N-(氟代二氯化甲基硫)苯邻二甲酰亚胺和二碘代甲基-对-甲苯基磺内酯^[3]。

上述防污剂通过毒杀附着在基材表面的生物孢子或幼虫, 以达到防污目的, 但也存在一些问题: 有研究证实浮游藻类海生物对Irgarol 1051没有抵抗力, 对于珊瑚, 破坏了它们内共生微藻^[4]; 而对SeaNine 211、百菌清、敌草隆、苯氟磺胺、代森锰和福美锌的研究显示出强烈的雌激素响应^[5]。

张春燕等人^[6]对SeaNine 211进行了在水环境中的转归及其生态毒性等方面的评估, 发现SeaNine 211在水体中浓度为32~100 mmol/L时, 能对海洋浮游植物群产生长期毒性影响, 其对不同种类海洋污损生物有不同抑制作用, SeaNine 211及其代谢物对海洋环境造成的影响也不能忽视。

虽然氧化亚铜与上述有机防污剂复合使用后, 防污涂料表现出广谱的防污效果, 然而铜是重金属元素, 在海水中积聚过多容易产生“黑色污染”, 近几年, 欧洲各国开始限制铜化合物的使用。“无铜”防污剂的研制成为重要课题。

1.2 天然生物防污剂

添加天然生物防污剂的防污涂料是最近研究的重点, 也是一种经济有效的方法。例如从桉树、辣椒碱的天然生物, 或从海洋植物、海洋动物(主要是海洋无脊椎动物)和海洋微生物中提取具有防污活性的天然产物。

目前发现的天然生物基本分为5类: 萜类、含氮化合物、酚类、甾族、其他化合物^[7]。这些活性物质能起麻醉、抗菌、抑制生长、杀虫等作用, 其对某一种或几种污损海生物的防污性能有的与CuSO₄相同, 有的甚至效果与有机锡相似, 因此前景广阔。

研究发现: 苯酸钠和丹宁酸对甲壳虫的幼虫有麻醉作用, 而且随着这些化合物浓度的增大, 麻醉作用加快, 但将其置于新鲜海水中, 它们又会苏醒^[8]。许多海生物, 如珊瑚、海绵、藻类等的代谢产物也具有防污性^[9]。Sachiko和Tsukamoto等人用海绵提取物作为防污剂也起到了防污效果。Hattori等人^[10]从海绵Aplysilla中分离出1-甲基腺嘌呤, 有效阻止了海洋细菌的生长; 从海绵Haliclona Koremella中分离出神经酰胺, 有效抑制了大型藻类石莼的附着。王钧宇^[11]将从海藻中提取的生物碱和海绵生物中提取的肽类化合物添加到氟树脂中配制防污涂料, 有效防止了海生物的附着。Mokrini等人^[12]从摩洛哥的大西洋海岸采集的褐藻中提取了7种含砷化合物和衍生物, 其中3种物质可抑制微藻生长、大型海藻的附着及蚌类酚氧化酶的活性, 同时对海胆和牡蛎幼虫无毒性。

总的来说, 将天然生物活性物质作为防污剂应用到防污涂料中是一种环保的方式, 但由于天然生物防污剂的开发处于基础阶段, 要想大量投入市场有一定的困难。其主要原因是从中分离提纯后的产物只能有效抑制一种或几种污损海生物, 普适性差; 活性物质在海水中释放快, 使用寿命短, 所以研究人工合成防污剂, 成为一个重要方向。

1.3 新型人工合成防污剂

人工合成防污剂目前主要有两个方面: 一方面, 人工合成复制或树脂中引入防污官能团; 另一方面, 采用诸如结构新颖的纳米防污剂, 人工设计环境友好型高效防污涂料。由于人工合成防污剂具有天然提取物的优点, 又有取材方便、经济有效的特点, 吸引了大批研究者。

Frederic Zentz等人^[13]合成了亚胺类化合物, 这类化合物可抑制海洋细菌和真菌, 其中有些化合物对革兰阳式和革兰阴式细菌和真菌最低抑制质量浓度在6~24 g/mL范围内。烷基取代的亚胺类化合物对一些贻贝的黏附具有极强的抑制作用。

吡啶类化合物作为一类重要的杂环化合物, 大多具有生物活性。Isabelle Moubax等人^[14]发现, 吡啶-3-甲醛会影响已受精的海胆卵细胞有机分裂初期, 致使细胞循环受限制, 从而抑制生物附着。3-二

甲胺基吡啶又名芦竹碱,对某些生物具有抑制作用,它通过对生物体内的 Ca^{2+} 浓度造成影响,从而起到防污作用。本课题组在吡啶基础上制备了芦竹碱,并合成了一系列N-取代化合物,通过FTIR(傅里叶变换红外光谱)、NMR(核磁共振)等对化合物的结构进行表征,通过抑菌试验,发现合成的化合物对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌具有抑菌作用;通过实海挂板发现其具有较好的防污性。

硫化物以其特有的化学性质在杀菌防污领域占据重要地位,其中二硫代酰胺类化合物具有广谱杀菌性,目前对它的研究较少。魏长峰等人^[15]合成了一系列二硫代二丙酰胺化合物,通过研究发现,二硫代二丙酰胺衍生物具有较好的抑菌效果和防污性。本课题组合成了一系列对称和不对称的二硫代酰胺化合物,通过IR(红外光谱)和NMR等对其进行表征,确定了所得化合物的结构;通过抑菌试验发现,硫化物对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌有较好的抑菌性,同时发现不对称酰胺保持了含有较高活性的抑菌活性基团。

有些树木受昆虫侵袭生成虫瘿,虫瘿中50%~70%的成分是单宁酸,人们发现单宁酸对微生物和真菌有抑制作用,所以将其作为防污剂用于防污涂料。单宁酸分为缩合单宁酸和水解单宁酸,缩合单宁酸是一类黄酮类聚合物,不宜被水解,这种特殊的化学结构使它能与二价阳离子结合,形成丹宁酸盐。这类单宁酸盐能与蛋白质和其它大分子反应,由于具有这一特性,被用作抗菌剂。Perez等人^[16]开发出单宁酸铜,由于铜含量少而没有致命性,但可以麻痹生物污损幼虫。Bellotti等人^[17]研发了一种单宁酸锌,虽然锌的毒性比铜小,但此类丹宁酸盐具有更好的水溶性,同时也发现此类化合物的释放与涂料基料和增塑剂有关,在pH=4和pH=8时,所得的单宁酸锌释放量也有所不同。

随着纳米材料的发展,一些纳米防污剂问世。Anyago等人^[18]制得一种铜纳米聚合物,经研究发现,这类复合材料与传统铜类防污剂具有相似的防污性,但铜释放量少。Shtykova等人^[19]将防污剂吸附到金属纳米颗粒表面,发现纳米CuO或ZnO表面吸附美托咪啶后,可提高它在自抛光防污涂料中的

释放率。英国科学家报道了将一种相当于头发丝千分之一粗细的碳纳米管加入涂料中,可在分子层面改变涂料表面,当船舶移动时,附着生物可轻易被海水冲走。

纳米 TiO_2 也是一种新型抗菌剂,对大肠杆菌、金黄色葡萄球菌等菌种有长效的杀菌效果,纳米 TiO_2 在抗菌涂料中的应用目前已有大量报道。陈建峰课题组^[20]制备了单分散的银/二氧化硅核壳结构纳米颗粒,其中纳米银核大小在10~26 nm、二氧化硅壳厚度在15~30 nm,具有良好的防腐、防污性。

2 防污涂料评价方法研究

目前防污涂料的防污性能评价主要依靠实海测试、海港浮筏挂板实验和实船涂装,但试验周期长,费用高,同时随着具有不同防污机理的新型防污涂料的研发,不同类型的防污涂料需要其科学、快速的评价方法,因此建立一套合理有效的评价方法非常重要。

2.1 防污涂料动态评价方法

传统的防污涂料中大部分含有铜和有机锡,所以测定渗毒率是了解防污涂料中漆膜渗毒状况的重要方法。我国最早的关于渗毒状况的测定标准是《船底防污漆铜离子实海渗出测定法》(GB 6824—1986)和《船底防污漆有机锡实海渗出测定法》(GB 6825—1986),但由于有机锡的禁用,后者不再使用。

浅海浸泡实验、动态试验和漆膜微观形态观测是常用的评价方法。浸泡实验是将涂有防污涂料的样板浸泡在浅海中,定期观察样板上海洋污损生物的附着品种、附着量及繁殖情况,同时与空白样板进行对比,根据观察情况评定防污涂料的性能,此法能比较直观地观察到防污涂料的性能^[21]。但由于水流冲击小,毒料流失比较慢,所以同种涂料防污效果比实船使用长1.5倍左右。国家标准局发布的《防污漆样板浅海浸泡试验方法》(GB 5370—2007)详细介绍了此种方法。

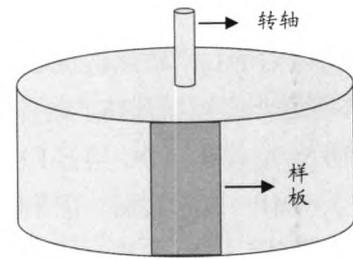
考虑到船舶航行时防污涂料处于湍流中,此时涂料老化和活性物质流失最严重,所以防污涂料的动态试验方法必不可少。根据《船舶防污漆防污性能

动态试验方法》(GB 7789—2007)介绍,该方法将涂有防污涂料的样板安装在转子实验装置中,模拟船舶运行状况,在天然海水中按周期运行,与海洋污损生物生长旺季时样板浸泡试验结合进行评价,这样可以在短时间内评价各种防污涂料的性能。Ilva Trentin, Vittorio Romairone 等人^[22]设置了加速老化槽和涡轮两套装置,进行防污涂料动态和实海实验的对比。将3种自抛光涂料在装置中进行加速试验和样板静态浸泡在海水后,在一定周期内通过测定铜释放率,发现实验室的加速试验与海上静态浸泡结果类似,从而验证了加速老化试验可以将海上实验缩短到几个月的理论。

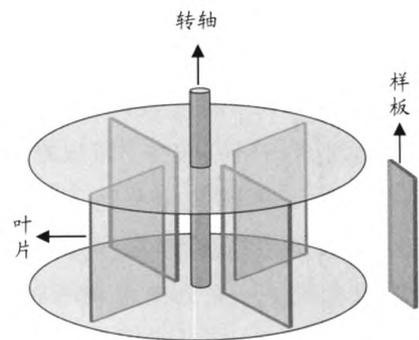
针对自抛光防污涂料, Kill 等人^[23]设计了可模拟实海环境的转鼓,并根据磨蚀数据建立了 TBT-SPC(三丁基锡自抛光防污涂料)在海水中的精确模型,为防污涂料的评价方法提供了更详尽的信息。

我们采取防污涂料动态模拟试验与实海挂板结合的方法,自行设计了一套动态划水装置(图1)进行动态划水试验。转鼓A,涂料样板固定在转鼓侧面,随着样板排列的增多,装置越接近圆柱体,样板表面越能与水流摩擦,模拟效果越好。考虑到操作方便性等条件,转鼓A设计直径为0.6 m。转鼓B,在转动时叶片直接拨动水,使水速与叶片的最大线速度相似,涂层样板固定于周围不动,所以水流与样板的相对速度即是叶片的最大线速度,通过控制叶片的最大线速度调控相对速度。为与转鼓A进行比较,转鼓B的尺寸与转鼓A相同。经试验,两套装置效果相同,但转鼓B比转鼓A更能显著对比样板差距。

将样板置于转鼓B中,经过一定周期后取出样板,用去离子水冲洗其表面,自然晒干2 d后烘干称重,保持实验条件不变进行下一周期划水试验,循环几个周期,直至涂层磨蚀率基本不变为止。每个周期后,可结合体视显微镜与激光共聚焦显微镜观察涂层表面形貌。经测试发现,此方法可以快速剔除机械性能不好的涂料配方,挑选出防污效果较佳的涂料配方,将挑选出的配方再次进行实海挂板试验,这种筛选方法减少了继而进行的实海挂板和实船实验工作量。



a—划板转鼓(转鼓A)示意图



b—划水转鼓(转鼓B)示意图

图1 实验室自行设计的动态划水装置

Figure 1 The self-designed dynamic stroke device in lab

2.2 低表面能防污涂料评价方法

自抛光防污涂料通过渗出有毒物质毒杀附着生物的同时,也对海洋环境和人类健康造成了不良影响。近几年随着各国环保意识的增强,大力研发无毒防污涂料,其中,低表面能防污涂料得到广泛重视。低表面能防污涂料是基于涂料表面物理作用,使污损海生物不易黏附到涂层表面,不存在毒性物质的释放损耗问题,传统测定涂层磨蚀率和防污剂渗出率等评价标准不适用,因此一些新的评价方法得到发展。下面简单介绍几种常用的低表面能防污涂料性能评价方法。

(1) 生物附着试验: Franck Casse, Geoffrey W. Swain^[24]利用海生物附着实验方法,成功检测了在静态浸泡和动态划水后细菌和硅藻在防污涂料上的附着情况,通过比较附着数量的多少进行涂料配方的改进。黄晓东,张占平等人^[25]选择黄海大连海域天然海水中细菌为目标生物,用平板计数法和扫描电镜评价了水性聚氨酯防污涂料的性能。刘红,张占平等人^[26]以硅藻中的舟形藻为目标生物,通过观察涂层表面附着情况,成功证实海洋生物附着评价试验方法的可行性。

(2) 接触角试验:表面能低是低表面能防污涂料的主要特征,也是其主要的的评价标准。由Young方程^[27]可知,接触角越大,表明该液体对表面润湿性越差,表面能就越低,所以,防污涂层对水接触角越大,表面能就越低,因此,接触角可以反应低表面能防污涂层的防污性能。低表面能涂层是指临界表面张力为25~30 mN/m(接触角大于98°)的涂层。本实验室得到的实验结果也表明了接触角试验的有效性、可行性。

(3) 藤壶附着力试验:藤壶是海洋中常见的污损海生物,在实验室条件下也能饲养,所以常把藤壶用于附着力的测定。根据藤壶剪切黏结强度的试验方法(ASTM D 5618)直接测出藤壶的附着力,通过扫描器得到附着面积,用除去藤壶所需的张力或剪切力除以藤壶底盘的表面积得到附着强度。G W Swain, J R Griffith等人^[28]用张力装置测定大的成体藤壶(底盘直径>10 mm)的黏结强度,用剪切力装置测定小藤壶(直径<20 mm)的黏结强度,发现两种方法测得的附着强度在所有表面(除有机玻璃)上表现出相似的趋势。

3 展望

随着社会的发展、人们环保意识的增强,高效、无毒的环境友好型防污涂料越来越受到人们的青睐。如何提取、合成、设计结构新颖的高效无毒防污剂成为了今后发展的重要方向。而随着具有独特防污机理的防污涂料的不断研发,快速有效地进行防污涂料开发初期配方的筛选工作也显得很重要,因此加速试验方法也需要不断完善,最终建立一套完整的实验室快速评价方法,为海洋资源的开发利用作出贡献。

参考文献

- Bryan G W, Gibbs P E, Hummerstong L G, et al. The Decline of the Gastropod *Nucella Lapillus* around Southwest England: Evidence for the Effect of Tributyltin from Antifouling Paints [J]. *Journal of the Marine Biological Association of the United Kingdom*, 1986, 66(03): 611-640.
- Cato C Ten, et al. Imposon in Whelks (*Buccinum Undatum*) from the Open North Sea: Relation to Shipping Traffic Intensities [J]. *Marine Pollution Bulletin*, 1994, 28(05): 311.
- 赵金榜. 海洋防污涂料的今天和明天 [J]. *上海染料*, 2010, 38(05): 1-6.
- Richard O, Anthony K, Megan T, et al. Inhibition of Coral Photosynthesis by the Antifouling Herbicide Irgarol 1051 [J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2002, 44(07): 623-632.
- Nikolaos V, Mark D S, John N L. Comparative Environmental Assessment of Biocides Used in Antifouling Paints [J]. *Chemosphere*, 2002, 47(07): 789-795.
- 张春燕,等. 防污剂 Sea-Nine 211 的环境归宿及其生态毒性研究进展 [J]. *环境科学与技术*, 2010, 33(02): 106-110.
- 周世伟,等. 天然产物防除海洋污损生物的研究进展 [J]. *天然产物研究与开发*, 2011(23): 186-192.
- Kenneth R. New Antifouling Coatings of Low Surface Energy [J]. *Materials Science and Engineering*, 1997(77): 646-647.
- Okino T, Yoshimura E, Hirota H, et al. Antifouling Kalhinenes from the Marine Sponge *Acanthella Cavernosa* [J]. *Tetrahedron Letters*, 1995, 36(47): 8 637-8 641.
- Hattori T, Adachik, Shiznriy. New Ceramida from Marine Sponge Haliclone Substances Against Meacroalagae [J]. *Journal of Natural Products*, 1998(61): 823-826.
- 王钧宇. 仿生无毒舰船防污涂料及其制法 [P]. CN 02132491.3, 2003-01-22.
- Mokrini R, Mesaoud M B, Daoudi M, et al. Meroditerpenoids and Derivatives from the Brown Alga *Cystoseira Baccata* and Their Antifouling Properties [J]. *Journal of Natural Products*, 2008, 71(11): 1 806-1 811.
- Frederic Z, Claire H, Alain V, et al. Antifouling Activities and Inhibition of Mytilis Phenoxidase Marine Biotechnology [J]. *Marine Biotechnology*, 2002, 4(04): 431-440.
- Isabelle Moubax, et al. Structure-activity Relationship for Bromoindole Carbaldehydes: Effects on the Sea Urchin Embryo Cell Cycle [J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 2001, 20(03): 589-596.
- 于良民,魏长峰,姜晓辉,等. 4,5-二氮-2-甲氧丙基-4异噻唑啉-3酮的合成及杀藻性能研究 [J]. *涂料工业*, 2008, 38(6): 1-3.
- Perez M, Blustein G, Garcia M, et al. Cupric Tannate: A low Cooper

- Content Antifouling Pigment [J]. Progress in Organic Coatings, 2006, 55(04): 311-315.
- 17 Bellotti N, Deya C, Amo B, et al. Antifouling Paints with Zinc "Tannate" [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2010, 49(7): 3 386-3 390.
- 18 Anyaogu K C, Fedorov A V, Neckers D C. Synthesis, Characterization and Antifouling Potential of Functionalized Copper Nanoparticles [J]. Langmuir, 2008, 24(08): 4 340-4 346.
- 19 Shtykova L, Fant C, Handa P, et al. Adsorption of Antifouling Booster Biocides on Metal Oxide Nanoparticles: Effect of Different Metal Oxides and Solvents [J]. Progress in Organic Coatings, 2009, 64(01): 20-26.
- 20 张新生, 王洁欣, 等. 新型海洋防污涂料用防污剂及树脂的研究进展 [J]. 化工进展, 2011, 30(04): 848-853.
- 21 马志忠, 叶章基. 船舶防污漆加速试验方法研究 [J]. 材料开发与应用, 1996, 11(04): 30-37.
- 22 Ilva Trentin, et al. Quick Test Methods for Marine Antifouling Paints [J]. Progress in Organic Coatings, 2001(42): 15-19.
- 23 Kill S, Weinell C E, Pedersen M S, et al. Mathematical Modeling of a Self-Polishing Antifouling Paint Exposed to Seawater: A Parameter Study [J]. Trans. IChem E, 2002(80): 45-52.
- 24 Franck Casse, Geoffrey W. Swain. The Development of Microfouling on Four Commercial Antifouling Coatings under Static and Dynamic Immersion [J]. International Biodeterioration & Biodegradation, 2006, 3(57): 179-185.
- 25 黄晓冬, 张占平, 齐育红, 等. 水性聚氨酯防污涂料的海洋细菌附着实验 [J]. 大连海事大学学报, 2007, 33(01): 6-9.
- 26 刘红, 张占平, 齐育红, 等. 无毒防污涂料表面底栖硅藻附着评价的实验方法 [J]. 海洋环境科学, 2006, 35(03): 89-92.
- 27 Tavana, Simon, Grundke, et al. Interpretation of Contact Angle Measurements on Two Different Fluoropolymers for the Determination of Solid Surface Tension [J]. J Colloid Inter Sci., 2005, 291(02): 497-506.
- 28 G W Swain, J R Griffith, J D Bultman, et al. The Use of Barnacle Adhesion Measurements for the Field Evaluation of Non-toxic Foul Release Surfaces [J]. Biofouling, 1992, 6(02): 105-114.

Development Progress of Antifouling Agents and Accelerated Test Methods for Antifouling Coatings

Lu Yanhong, Li Changcheng, Yu Liangmin, Ni Chunhua, Zhang Shizheng

(Key Laboratory of Marine Chemistry Theory and Technology of Ministry of Education, Ocean University of China, Shandong Qingdao, 266100, China)

Abstract: The antifouling agent is key component of antifouling coatings, and accelerated laboratory test method is the foundation of antifouling coatings development. The types of commonly used antifouling agent and their impact on the environment were simply introduced, the action mechanism of new type antifouling agent developed in recent years were elaborated, such as donaxine, dithiodioropionamide derivatives. In addition, several fast evaluation methods about different types of marine antifouling coatings were listed, and the evaluation method used in our laboratory was introduced briefly. Then the development of antifouling coatings were prospected.

Key Words: antifouling agent; antifouling coatings; antifouling performance test method

