

doi: 10.3969/j.issn.1001-3849.2023.06.009

仿生涂料的应用研究进展

高虹*

(沈阳理工大学 环境与化学工程学院, 辽宁 沈阳 110159)

摘要: 仿生涂料是现代特种功能涂料领域的高端产品, 本文综述了仿生涂料包括仿生防污涂料、仿生超疏水性涂料、仿生迷彩涂料等在船舶、桥梁、建筑、军事、汽车、针织工业和生活用品等领域的应用研究现状, 展望了仿生涂料从组成结构单一向多元化, 功能单一向复合化、人工智能化方向发展的未来趋势。

关键词: 仿生涂料; 防污涂料; 超疏水性涂料; 迷彩涂料

中图分类号: TQ152 **文献标识码:** A

Application and research progress of bionic coatings

Gao Hong*

(School of Environment and Chemical Engineering, Shenyang Ligong University, Shenyang 110159, China)

Abstract: Bionic coatings are the high-end products in the field of modern special functional coatings. The application research status of bionic coatings, including bionic antifouling coatings, bionic super-hydrophobic coatings and bionic camouflage coatings, in the fields of ships, bridges, architecture, military, automobile, knitting industry and daily necessities were reviewed. The future trend of bionic coatings from single structure to multiple, single function to compound and artificial intelligence direction development were prospected.

Keywords: bionic coatings; antifouling coatings; super-hydrophobic coatings; camouflage coatings

随着我国国民经济各个领域对绿色可持续发展理念的不断深入以及资源有效利用和大众环保意识的增强, 对涂料产品品质提出了更高的要求。在涂料领域中对科技含量高、附加值高、具有多种特定功能的特种功能涂料的需求量日益增大^[1-2], 这也充分说明我国国民经济各个领域对高科技产品的需求愿望不断提升。仿生涂料是特种功能涂料之一, 属于涂料行业的高端产品。仿生涂料是将仿生学应用于涂料制备工艺而形成的, 主要应用在船舶、桥梁防腐防污、建筑自清洁、军事装备、汽车、针织工业和生活用品等领域。

1 仿生防污涂料的应用

在海水中的船舶和桥梁表面容易受到海水中细菌、藻类等微生物的附着和腐蚀, 这些微生物的附着和腐蚀会影响船舶和桥梁的使用寿命, 会使船舶底部的表面变得粗糙, 使船舶航行时海水的流体阻力增大, 航行速度降低, 机械磨损加大, 导致油耗增加。对军用舰艇来说, 海洋微生物的附着会影响航速和舰艇的侦察性能。目前防污涂料的研制与使用是防止海洋微生物附着和腐蚀的最经济而有效的措施。

收稿日期: 2022-02-01

修回日期: 2022-03-20

*通信作者: 高虹(1969—), 女, 副教授, 博士, 硕士生导师, email: 2747260357@qq.com

20世纪初研制的防污涂料中的防污剂主要含有砷、汞、铜等化合物,这种防污剂被缓慢地释放到海水中,抑制和阻止海洋微生物在船舶和桥梁表面上的附着和生长^[3-4]。这种含有砷、汞、铜等化合物的防污剂的使用对海洋环境会产生不良的影响,因此防污涂料向着低毒、无毒化方向发展是大势所趋^[5-7]。20世纪80年代以后研究者们从动植物中提取天然产物来替代有毒的防污助剂,用于环保型防污涂料的研制^[8-9],仿生防污涂料随之应运而生。仿生防污涂料依据其防污机理不同可以分为表面微结构型、防污剂释放型和防渗型^[10]。

表面微结构型防污涂料的仿生防污机理为许多海洋动物的皮肤表面都具有不同形态的微结构,例如鲨鱼皮表面的微结构见图1^[11]所示。鲨鱼的皮肤布满许多齿状突起,这些齿状突起是由一个髓腔上包覆象牙质,象牙质外面再包覆一层珐琅质构成。这些顺着身体方向排列的齿状突起会吸附一层水膜,以减少水流阻力。

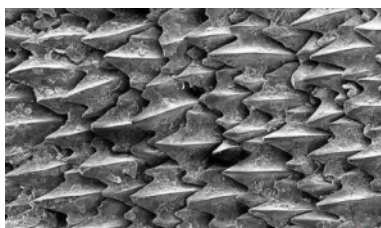


图1 鲨鱼皮表面的微结构^[11]

Fig.1 The surface microstructure of shark skin^[11]

海洋污损生物在材料表面的附着力与材料表面上的附着点有关,材料表面越粗糙则表面提供的附着点越少,则海洋污损生物在材料表面的黏附力越小,当船舶高速航行的时候越容易被海水冲刷下来,从而达到防污的效果。表面微结构型防污涂料主要是通过设计涂料表面的仿生微观结构,增大涂料表面对海洋污损生物的脱附能力而达到防污的效果,不需要在涂料中添加防污剂,因此对环境几乎没有影响^[12-13]。目前表面微结构型防污涂料的主要研究开发工作是针对鲨鱼皮等海洋动物的表皮微结构仿生设计,这种仿生设计是决定涂料防污效果的关键环节,仿生人工智能化结构设计是未来的主要设计手段。Xiao L L等^[14]研究设计了锥形和蜂窝形表面微观结构,研究这种表面微结构对污损生物脱附作用的影响。表面微结构型防污涂料的基体材料主要采用低表面能材料^[15-16]。表面微结构型防污涂

料的优点是不用加入防污剂,这种方法对环境是友好的,但是海洋中的污损生物种类是多种多样的,单一的表面微结构目前还是不能对所有的海洋污损生物产生理想的防污效果,因此研究多元化的表面微结构是未来的发展方向。

防污剂释放型防污涂料中主要产品还是含铜类防污涂料,但是这类产品在使用过程中会给周围环境带来潜在的污染,所以研究开发无毒的、可降解的天然产物防污剂是大势所趋。Hui L等^[17]从植物夹竹桃中提取出4种苷类化合物,经过防污性能测试表明这些天然提取物是性能良好的天然防污剂,具有良好的市场前景。天然产物类防污剂是理想的防污剂,目前这类防污剂的防污机理尚无详细报道。由于天然产物结构比较复杂,制备成本比较高,并且难以实现产业化,所以研究开发天然产物结构功能类似物是最好的办法。于晓琳等^[18]成功合成了辣椒素结构类似物,将此结构类似物作为防污剂,通过实验研究发现该辣椒素结构类似物的加入提高了涂料的防污能力。研究者们发现自然界中的一些生物活性酶对海洋污损生物有脱附作用,可以直接作为防污剂使用,或者在涂料中加入特定的防污剂,这种防污剂在海水中可以生成酶,从而起到防污作用。Tasso M等^[19]通过枯草杆菌蛋白酶共价固定到马来酸酐共聚物薄膜上制备出表面具有生物活性层的防污涂层,具有良好的防污作用。

鲸鱼、海豚的表皮可以分泌出粘液从而起到防污作用。防渗型防污涂料就是模仿这个防污原理,向涂料中添加油状物或者在涂料表面引入亲水性物质,阻止海洋污损生物在涂料表面的吸附。防渗型防污涂料目前有添加硅油型防污涂料和水凝胶类防污涂料两种类型。添加硅油型防污涂料的防污机理为硅油的疏水性会使海洋污损生物分泌出的黏蛋白无法浸润材料表面,从而实现防污效果^[20]。王科等^[21]将低分子硅油掺入低表面能防污涂料中,通过实验证实其具有良好的防污效果。水凝胶类防污涂料的防污机理是在涂料表面高度水合的化学基团形成的水层会防止蛋白吸附在涂料表面,同时涂料表面具有的柔性链结构会对接近表面的蛋白质起到空间排斥作用,两者相互结合达到最好的防污效果^[22]。

2 仿生超疏水性涂料的应用

自然界中一些动植物表面具有超疏水性,例如

荷叶的表面、鸟类的羽毛、鲨鱼的表皮都具有超疏水性和自清洁特性,这种超疏水性能主要是由于生物表面的化学组成和微纳米结构所致。荷叶表面的微结构见图2^[23]所示,由图2可以看到荷叶表面有许多微米级突乳和纳米次级结构。荷叶表面的这种特殊结构和憎水基体使得污染物不能黏附在荷叶表面,污染物容易随着雨水被冲刷掉。

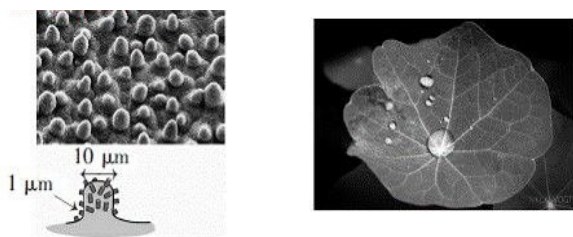


图2 荷叶的表面微结构图^[23]

Fig.2 Surface microstructure of lotus leaf^[23]

中国科学院化学研究所的研究人员依据天然荷叶表面微结构,通过分子设计在常温常压下首次采用一步法直接成膜得到具有超疏水和疏油性质的仿生涂层,该仿生表面还具有类似荷叶的自修复功能^[24]。詹俊英等^[25]对仿生超疏水材料的制备方法和在涂料方面的应用进行了分析研究,总结的主要制备方法有蚀刻法、溶胶-凝胶法、相分离法和模板法等。詹俊英等^[25]采用溶胶-凝胶法通过氨丙基三乙氧基硅烷和 γ -二乙烯三胺丙基甲基二甲氧基硅烷的团聚构建微纳米级的粗糙结构,采用十六烷基三甲氧基硅烷进行疏水改性而制得超疏水性涂料。该超疏水性涂料的疏水效果见图3^[25]所示。由图3可见超疏水涂层的水接触角(CA)为 160° ,说明具有优良的超疏水性能。

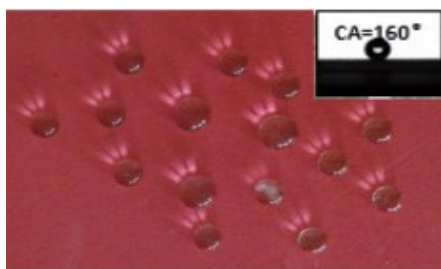


图3 超疏水涂料的疏水效果^[25]

Fig.3 Hydrophobic effect of super-hydrophobic coatings^[25]

仿生超疏水性涂料作为建筑外墙涂料可以起到自清洁作用,这样可以长期保持建筑外墙的清洁美观,特别是对于一些有历史纪念意义的建筑、城市标

志性建筑、景区特色建筑、园林景观建筑、钢结构的各种场馆建筑等都具有保护作用,实用价值很高,同时可以延长外墙涂料的使用寿命。

3 仿生迷彩涂料的应用

仿生迷彩涂料主要是依据变色龙和孔雀羽毛的变色原理研制而成。变色龙的皮肤中有黑色、蓝色、黄色+红色三层色素细胞,在神经的刺激下,每一层色素细胞中的色素会实现混合与转化,从而使变色龙皮肤变色。依据变色龙变色原理可以研制出光致变色、热致变色和电致变色三大类变色龙涂料。所谓变色龙涂料就是涂料的颜色和光泽随着观察角度或者光源照射角度的不同而变化。对于色彩斑斓的孔雀羽毛来说,其色彩主要来自于羽毛的特殊结构对自然光的光学作用,即源于“结构生色”。孔雀羽毛的微结构见图4^[26]所示。孔雀羽毛的羽小枝内排列着一层层蛋白纤维,这种极细的蛋白纤维直径为 $150 \sim 160 \text{ nm}$,这些纤维按照一定的周期性规律排列,当受到光束照射时,这种纳米级的微观物理结构会对光波形成良好的干涉和叠加,在不同的方向上反射出不同颜色的光,不同的结构也会使得反射光的颜色不同,从而使孔雀的羽毛在光照下呈现出斑斓多姿的色彩。

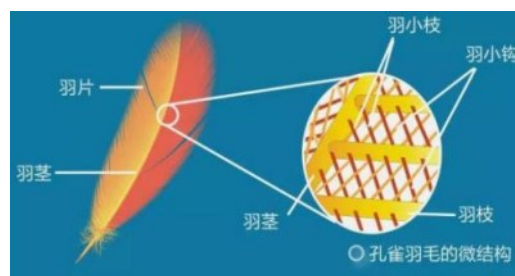


图4 孔雀羽毛的微结构图^[26]

Fig.4 Microstructures of peacock feathers^[26]

仿生迷彩涂料在军事领域主要是应用在军事装备的伪装隐身方面。随着迷彩伪装新技术的不断出现,许多国家已经对飞机、坦克、舰艇和运输车等军用装备涂上迷彩保护色,便于伪装使敌方不容易发现。对于军用仿生迷彩涂料来说向隐身功能发展是未来的发展趋势,仿生迷彩隐身涂料具有双隐身功能,对军用设备的伪装隐身意义重大。

仿生迷彩涂料还能被广泛应用于汽车、摩托车、针织工业、体育用品和塑料制品等领域,仿生迷彩涂料可以使汽车、摩托车和一些生活用品的外观颜色

更加多样化和酷炫。汪媛等^[27]采用改性剂 GRE 对纯棉针织物进行阳离子改性,并使用变色龙涂料对改性后纯棉针织物进行轧染染色应用工艺研究,仿生迷彩涂料在针织工业的应用将会使针织类产品色泽更加多样,更加时尚。对于仿生迷彩涂料来说,无毒、绿色环保和低成本是其发展趋势所在。

4 结论

仿生涂料在船舶、桥梁、建筑、军事、汽车、针织工业和生活用品等领域具有广阔的应用前景。目前仿生涂料的制备方法、作用机理还有待于进一步深入研究与探索,仿生涂料逐渐从组成结构单一向多元化,功能单一向复合化、人工智能化方向发展。在仿生学的启发下,仿生涂料的研究开发具有无限的潜力和原始创新力,随着仿生涂料研制开发工作的不断深入,高性能、多功能、高智能的仿生涂料产品会不断涌现。

参考文献

- [1] 何敏婷, 孟军锋. 我国特种涂料的现状与发展[J]. 中国涂料, 2005, 20(5): 50-52.
- [2] 仲晓萍. 我国特种涂料发展现状及未来趋势[J]. 现代化工, 2019, 39(12): 7-10.
- [3] 张云, 杨松, 艾迎春, 等. 船舶低表面能防污涂料现状及展望[J]. 全面腐蚀控制, 2020, 34(7): 48-51.
- [4] 郑禹, 胡萍, 李珂, 等. 轨腰仿生自分层防腐梯度涂料合成及影响因素和结构探究[J]. 表面技术, 2020, 49(1): 256-264.
- [5] 任润桃, 梁军. 海洋防污涂料发展现状与研究趋势[J]. 材料开发与应用, 2014, 29(1): 1-8.
- [6] 刘铁龙, 王胜龙, 李春光, 等. 环保无铜自抛光防污涂料的制备与性能研究[J]. 表面技术, 2017, 46(12): 1-5.
- [7] 于雪艳, 陈正涛, 王科, 等. 环境友好型自抛光防污涂料的研制及性能[J]. 化工新型材料, 2016, 44(7): 252-254, 257.
- [8] 黄艳, 胡晖, 梁国正. 新型无毒防污涂料[J]. 现代涂料与涂装, 2005(1): 37-40.
- [9] 王钧宇. 仿生无毒舰船防污涂料及其制法[P]. 中国: 1392208, 2002-06-28.
- [10] 李森, 王源升, 余红伟, 等. 仿生防污技术的现状与展望[J]. 材料开发与应用, 2012, 27(6): 78-80, 95.
- [11] 邵静静, 蔺存国, 张金伟, 等. 鲨鱼皮仿生防污研究[J]. 涂料工业, 2008, 38(10): 39-41.
- [12] Scardino A J, De Nys R. Mini review: Biomimetic models and bioinspired surfaces for fouling control[J]. Biofouling, 2011, 27(1): 73-86.
- [13] Sullivan T, Regan F. Marine diatom settlement on micro-textured materials in static field trials[J]. Journal of Materials Science, 2017, 52(10): 5846-5856.
- [14] Xiao L L, Finlay J A, Roehrig M, et al. Topographic cues guide the attachment of diatom cells and algal zoospores[J]. Biofouling, 2018, 34(1): 86-97.
- [15] 李志宏. 仿生防污涂层的构建及其性能研究[D]. 天津: 中国人民解放军军事医学科学院, 2014.
- [16] Lu Z W, Chen Z, Guo Y, et al. Flexible hydrophobic anti-fouling coating with oriented nanotopography and non-leaking capsaicin[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2018, 10(11): 9718-9726.
- [17] Hui L, Chen S Y, Guo J Y, et al. Effective natural anti-fouling compounds from the plant nerium oleander and testing[J]. International Biodeterioration & Biodegradation, 2018, 127: 170-177.
- [18] 于晓琳, 于良民, 姜晓辉. 具类辣素结构丙烯酰胺的合成及其抑菌和防污性能[J]. 应用化学, 2014, 31(5): 594-599.
- [19] Tasso M, Conlan S L, Clare A S, et al. Active enzyme nanocoatings affect settlement of balanus amphitrite barnacle cyprids[J]. Advanced Functional Materials, 2012, 22(1): 39-47.
- [20] 郭智仁, 孙秀花, 高昌录. 仿生防污涂料的研究进展[J]. 现代化工, 2019, 39(4): 18-21.
- [21] 王科, 于雪艳, 陈绍平, 等. 硅油对低表面能有机硅防污涂料性能的影响[J]. 涂料工业, 2009, 39(5): 39-42, 46.
- [22] George W G, Lisandra L M, Tabor R F, et al. Lubricin: A versatile, biological anti-adhesive with properties comparable to polyethylene glycol[J]. Biomaterials, 2015, 53: 127-136.
- [23] 肖俊. 仿荷叶低表面能防污涂层的制备与性能研究[D]. 大连: 大连理工大学, 2014.
- [24] 李旭朝, 陈绍平, 于雪艳, 等. 仿生学在涂料开发中的应用[J]. 现代涂料与涂装, 2006(7): 47-49.
- [25] 詹俊英, 林金斌, 王艳, 等. 仿生超疏水材料的制备及其在涂料上的运用[J]. 涂料技术与文摘, 2015, 36(10): 2-7.
- [26] 张后伟, 侯悦民. 仿鸟羽毛扑翼气动性能分析[J]. 液压与气动, 2020(4): 61-66.
- [27] 汪媛, 张聪, 何叶丽, 等. 变色龙涂料轧染染色应用工艺研究[J]. 针织工业, 2016(11): 48-52.