

doi: 10.3969/j.issn.1001-3849.2024.07.005

一种结构仿生防污涂料的制备

高虹*, 李学田

(沈阳理工大学 环境与化学工程学院, 辽宁 沈阳 110159)

摘要: 仿生防污涂料是通过模拟海洋生物的皮肤和结构, 或者提取海洋生物体内的防污物质制备出的防污涂料。本文采用简单盐溶解法, 通过模拟软珊瑚上层透明层和下层多孔层的复合结构, 以不同方式添加软珊瑚体内的防污化学物质糖精、加巴喷丁和正癸酸, 制备了组成不同的仿生防污涂料, 并对涂料的防污性能进行了研究。研究结果表明, 糖精:加巴喷丁:正癸酸为47:23:25样品的压缩模量最小, 糖精:加巴喷丁:正癸酸为42:33:25样品和糖精含量为0.01 g的样品压缩模量次之。压缩模量越小, 越容易变形。糖精:加巴喷丁:正癸酸为47:23:25样品的透明层和多孔层的表面能最小, 分别为22.2 mJ/m²和16.0 mJ/m²。糖精:加巴喷丁:正癸酸为42:33:25样品和糖精含量为0.01 g样品的透明层和多孔层的表面能次之, 分别为22.7 mJ/m²、22.9 mJ/m²和16.1 mJ/m²、16.5 mJ/m²。表面能越小, 疏水性越好, 防污性能越好。对样品进行了抗污渍实验和静态抑菌实验, 研究表明:和加入单一防污组分的仿生防污涂料相比, 将三种防污组分全部加入的仿生防污涂料具有更好的防污效果;加入糖精的样品比加入其它单一防污组分的样品防污效果更好。

关键词: 仿生; 防污涂料; 软珊瑚

中图分类号: TQ152

文献标识码: A

Preparation of a structural bionic antifouling coating

Gao Hong*, Li Xuetian

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

Abstract: The bionic anti-fouling coating is an anti-fouling coating prepared by simulating the skin and structure of marine organisms, or extracting the anti-fouling substances in the body of marine organisms. In this paper, the simple salt dissolution method was used to simulate the composite structure of the upper transparent layer and lower porous layer of soft coral. The anti-fouling chemical substances of saccharin, gabapentin and capric acid in soft coral were added in different ways to prepare bionic anti-fouling coatings with different compositions, and the fouling resistance of the coatings was studied. The results showed that the compression modulus of the sample with the ratio of saccharin: gabapentin: capric acid of 47: 23: 25 was the smallest, followed by the sample with the ratio of 42: 33: 25 and the sample with 0.01 g saccharin. The smaller the compression modulus, the easier it is to deform. The surface energy of the transparent layer and porous layer of the sample with the ratio of saccharin: gabapentin: capric acid of 47: 23: 25 was the smallest, which was 22.2 and 16.0 mJ/m², respectively. The surface energy of the transparent layer and porous layer of the samples with the ratio of saccharin: gabapentin: capric acid of 42: 33: 25 and 0.01 g saccharin was second, which was 22.7, 22.9 and 16.1, 16.5 mJ/m², respectively. The smaller the surface energy, the better the hydrophobicity and anti-fouling perfor-

收稿日期: 2023-12-04

修回日期: 2023-12-20

作者简介: 高虹(1969—), 女, 博士, 副教授, 硕士生导师, 主要从事涂料等方面的研究, email: 2747260357@qq.com

mance. The samples were tested for stain resistance and static antibacterial experiments. The research showed that compared with the bionic anti-fouling coatings with single anti-fouling component, the bionic anti-fouling coating with all three anti-fouling components had better anti-fouling effect. The sample with saccharin had better anti-fouling effect than that with other single anti-fouling components.

Keywords: bionics; antifouling paint; soft coral

海洋中存在的多种海洋污损生物的附着会对船舶带来很大的危害^[1-3]。例如:增加航行时的阻力、破坏漆膜使钢板逐渐被腐蚀等。如果海洋污损生物附着在声纳盖上,就会干扰声音识别,削弱军舰的作战能力^[4]。船舶在海洋环境下所受到的腐蚀与损伤是亟待解决的问题^[5-6]。目前人们研究和采用的主要防污技术有生物酶防污、电解海水防污、能源防污、防污涂料防污和低表面能防污等^[7-10]。仿生防污涂料是特种功能涂料之一,是将仿生学应用于涂料制备^[11]。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^[12-14]。软珊瑚又称海鸡头,它的结构更加柔软和易变形^[15]。软珊瑚没有受到污染生物的攻击,这表明它已经进化出了一种静态的抗污染策略。软珊瑚的防污机制可分为物理防御机制和化学防污机制^[16-18]。物理防御机制是指软珊瑚的具有上层透明层(黏液层)和下层多孔层(珊瑚粉)组成的复合结构,可以通过触须摆动和表皮脱落来防止污垢生物附着。化学防污机制是指软珊瑚的黏液分泌出的黏液主要成分为糖精、加巴喷丁和正癸酸^[19-20],这些成分可以起到防污效果。软珊瑚的防污策略是结构因素和化学因素的共同作用。

受软珊瑚防污机理的启发,本文设计并制备了一种以软珊瑚静态防污策略为基础的仿生防污涂层。由于硅橡胶 RTV-2 的化学性能稳定、生物相容性好、容易变形,选取弹性模量较低的液态硅橡胶 RTV-2 作为基体材料。模拟出与软珊瑚结构相似的复合结构,同时将珊瑚黏液中主要的三种有机防污组分添加到仿生复合结构中。在结构和组分的共同作用下制备多种仿生防污涂料,并对仿生防污涂料的性能进行了研究。

1 实验

1.1 主要试剂

液态硅橡胶(RTV-2,AR)、氯化钠(NaCl,AR)、

乙酸乙酯(C₄H₈O₂,AR)、有机锡固化剂(AR)、糖精(C₇H₅NO₃S,AR)、加巴喷丁(C₉H₁₇NO₂,AR)、正癸酸(C₁₀H₂₀O₂,AR)、聚酰胺粉((C₆H₁₁NO)_n,AR)、水性聚氨酯(AR)。

1.2 仿生防污涂料的制备方法

采用简单盐溶法,通过模拟软珊瑚的复合结构和添加其体内的化学组分来制备仿生防污涂料。软珊瑚体内分泌物的主要防污组分为糖精、加巴喷丁和癸酸。将这三种不同组分分别以不同的含量加入到透明层中,添加方式和含量见表 1。

表 1 仿生防污涂料的组成

Tab.1 Composition of bionic antifouling coatings

样品号	组分	含量/g
1	糖精	0.01
2	糖精	0.02
3	糖精	0.04
4	加巴喷丁	0.01
5	加巴喷丁	0.02
6	加巴喷丁	0.04
7	正癸酸	0.01
8	正癸酸	0.02
9	正癸酸	0.04
10	糖精:加巴喷丁:正癸酸=42:33:25	0.04
11	糖精:加巴喷丁:正癸酸=47:23:25	0.04

将液态硅橡胶与乙酸乙酯按 1:1 的比例混合。然后将防污组分和固化剂加入到乙酸乙酯和液态硅橡胶的混合物中,以 500 r/min 的速度搅拌 30 min。最后在混合物中加入 NaCl,获得疏松多孔的结构。因为 NaCl 不能溶解在液态硅橡胶和乙酸乙酯的混合物中,NaCl 颗粒会分散在混合物的下层。因此,可以通过控制 NaCl 的用量来调节多孔层的厚度。12 h 后将样品从烧杯中取出并浸泡在水中,以去除 NaCl 颗粒,得到上层为透明层、下层为多孔层的仿生防污涂料。具体制备工艺流程见图 1。



图1 仿生防污涂料的制备工艺流程图

Fig.1 Preparation process flow chart of bionic antifouling coating

1.3 仿生防污涂料的性能研究方法

1.3.1 压缩模量

使用NK-50型手持式推拉压力表测定不同样品的压缩模量。压缩模量用于测量仿生防污涂层的力学性能和弹性变形能力。试验过程中,使样品压缩至样品高度的四分之三,读取表盘压力,并计算压缩模量。

1.3.2 接触角与表面能

采用JY-Pha型接触角测定仪测量每个样品的透明层接触角和多孔层接触角,然后用式(1)、(2)和(3)计算每个层的表面能。

$$\sigma_s^D = \frac{\sigma_l(1 + \cos \theta)^2}{4} \quad (1)$$

$$\sqrt{\sigma_s^D \cdot \sigma_l^D} + \sqrt{\sigma_s^P \cdot \sigma_l^P} = \frac{\sigma_l(1 + \cos \theta)}{2} \quad (2)$$

$$\sigma_s = \sigma_s^D + \sigma_s^P \quad (3)$$

式中: θ 为水的接触角; σ_s^D 和 σ_s^P 分别为固体表面能的色散分量和极性分量($\text{mN} \cdot \text{m}^{-1}$); σ_l^D 为去离子水表面能的色散分量,取值为 $21.8 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$; σ_l^P 为去离子水表面能的极性分量,取值为 $51.0 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$; σ_l 去离子水的表面能,取值为 $72.8 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$ 。

1.3.3 微观形貌表征

用AM4515T5型电子数码显微镜观察样品的多孔层。

1.3.4 防污性能测试

(1) 抗污渍防污性能测试

根据2015国家内墙抗污渍涂料标准,将制备的样品与没添加任何防污组分的对照组表面同时滴加橙汁液体,观察橙汁液体的滑落速度、是否黏在样品表面、表面是否有残留等现象,进行防污性能比较,判断涂料的防污能力。

(2) 抗菌防污性能测试

将样品浸泡在100 mL新鲜ATCC 1396培养基中,然后分别加入菌株 *P. pantotrophus* ATCC 35512

和 *B. subtilis* NCIB 3610,并分散在培养基中。培养3 h后,取出测试样品,用磷酸盐缓冲盐水(PBS)冲洗两次。然后将样品置于PBS中超声1 min,将菌液转移到琼脂板中,在 37°C 下培养10 h。实验中的细菌浓度通过测量600 nm处的光密度($\text{OD}_{600 \text{ nm}}$)来确定。

2 结果与讨论

2.1 固化剂的选择和用量

选取了有机锡、聚酰胺和聚氨酯三种不同的固化剂。为了比较这三种固化剂的固化效果,本实验制备了不同的样品,每个样品中液态硅橡胶与固化剂的质量比均为100:3。不同固化剂仿生防污涂料的组成如表2所示。

表2 不同固化剂仿生防污涂料的组成

Tab.2 Composition of bionic antifouling coatings with different curing agents

样品号	防污组分	防污组分含量/g	固化剂	固化剂:硅橡胶
1	糖精	0.01	有机锡	100:3
12	糖精	0.01	聚氨酯	100:3
13	糖精	0.01	聚酰胺	100:3

研究对比发现,加入有机锡固化剂的样品1在搅拌后两个小时内就可以固化,如图2所示。而加入聚氨酯固化剂和聚酰胺固化剂的样品12和样品13始终没有固化,故实验样品均使用有机锡固化剂。



图2 加入有机锡固化剂的样品

Fig.2 Sample with organotin curing agent

对有机锡固化剂的用量进行了研究。表3是不同有机锡固化剂的用量及固化时间。从表3可以看出,硅橡胶和有机锡固化剂的比值为100:2的样品不固化。而硅橡胶和有机锡固化剂的比值为100:4和100:5的样品弹性不如100:3的好,硬度比较大。因此实验所有的样品均采用硅橡胶:固化剂=100:3

来进行。

表 3 不同固化剂用量及固化时间

Tab.3 Dosage of different curing agents and curing time

样品号	防污组分	防污组分含量/g	固化剂:硅橡胶	固化时间/min
1	糖精	0.01	100:3	98
14	糖精	0.01	100:4	62
15	糖精	0.01	100:5	35
16	糖精	0.01	100:2	不固化

2.2 NaCl含量的确定

对 NaCl 用量进行了考察,制备了 4 种样品。4 种样品中,硅橡胶与 NaCl 的质量比分别为 10:0.5、10:1、10:1.5 和 10:2,如表 4 所示。用 1000 倍电子数码显微镜对以上四个样品进行了观察,其中样品 1、样品 17 和对照组的电子数码显微镜照片如图 3 所

示。由图 3 可见,样品 17 的多孔层孔比较少,样品 1 的多孔层孔比较多,对照组完全没有孔。样品 18 和样品 19 的多孔层孔也相对较少,可能是因为 NaCl 含量过多,在水中浸泡 96 h 后没能全部除去。所以认为固化剂:NaCl=10:1 为最佳选择。

表 4 氯化钠含量不同的样品

Tab.4 Samples with different sodium chloride content

样品号	防污组分	防污组分含量/g	固化剂	硅橡胶:NaCl
1	糖精	0.01	有机锡	10:1.0
17	糖精	0.01	有机锡	10:0.5
18	糖精	0.01	有机锡	10:1.5
19	糖精	0.01	有机锡	10:2.0

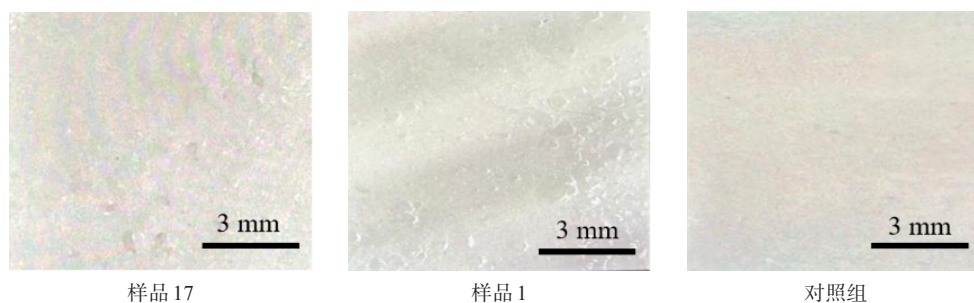


图 3 样品 17、样品 1 和对照组的电子数码显微镜照片

Fig.3 Electron digital microscope photographs of sample 17, sample 1, and control group

2.3 压缩模量

由于海水是不断流动的,所以在海洋环境中,仿生防污涂层的弹性模量会影响海水的顺应性。通过测量样品的压缩模量来评价其弹性应变能力,结果见图 4 所示。对照组的压缩模量为 22196 Pa,所有样品的压缩模量均小于对照组,这是因为多孔层的存在使样品更易被挤压变形,这种性能可以更好地抑制污染。样品 11 的压缩模量最小,和对照组相比压缩模量减小了 37.8%。样品 10 和表格样品 1 的压缩模量次之,分别为 14299 Pa 和 14461 Pa。

2.4 接触角和表面能

分别测量了不同样品透明层和多孔层的静态接触角和表面能,如表 5 所示。由表 5 可知,透明层和多孔层的接触角均大于 90°,这是因为硅橡胶具有疏水性。对照组透明层接触角约为 98.7°,多孔层

接触角约为 109.3°。对照组多孔层的接触角大于透明层,因为多孔层增加了表面的粗糙程度。与对照组相比,添加防污组分后,透明层和多孔层的接触角都有所升高,说明防污组分提高了硅橡胶的疏水性。加入防污组分后,透明层和多孔层的接触角仍大于 90°(透明层的接触角在 99.1°~105.2°之间,多孔层的接触角在 111.0°~114.3°之间),说明防污组分并未改变疏水性,透明层和多孔层仍处于疏水状态。

表面能是影响防污性能的主要因素。表面能越小,疏水性越好,防污能力越好。对照组透明层的表面能为 24.5 mJ·m⁻²,多孔层的表面能为 19.0 mJ·m⁻²。说明基体也具有一定的疏水性和防污效果。添加防污组分后,透明层表面能在 24.2~22.2 mJ·m⁻²之间,多孔层表面能在 16.0~18.8 mJ·m⁻²之间,说明添加

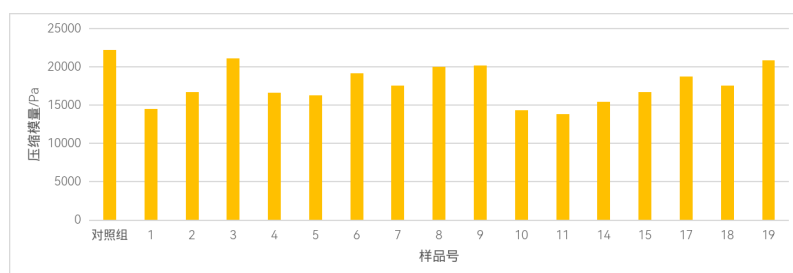


图4 样品的压缩模量

Fig.4 Compression modulus of the sample

表5 样品的静态接触角与表面能

Tab.5 Static contact angle and surface energy of the sample

样品号	透明层接触角/(°)	多孔层接触角/(°)	透明层表面能/(mJ·m ⁻²)	多孔层表面能/(mJ·m ⁻²)
对照组	98.7	109.3	24.5	19.0
1	104.1	113.8	22.9	16.5
2	102.4	113.2	23.6	16.8
3	103.3	111.4	23.2	18.5
4	102.4	111.9	23.6	18.1
5	103.3	111.4	23.2	18.5
6	102.1	112.6	23.8	17.3
7	102.7	110.6	23.5	18.3
8	103.8	113.6	23.1	16.6
9	102.7	113.5	23.5	16.6
10	104.4	114.0	22.7	16.1
11	105.2	114.3	22.2	16.0
14	99.1	112.4	24.2	17.9
15	102.9	113.2	23.4	16.8
17	102.6	112.5	23.5	17.3
18	99.9	111.0	24.0	18.8
19	102.3	112.2	23.6	17.4

防污组分有效增强了样品的防污能力。表面能最小的样品为样品1、样品10和样品11,这3个样品的疏水性较好。

2.5 仿生涂料的防污性能

根据所测样品的压缩模量、表面能等性能,得出性能最优是样品1、样品10和样品11,如图5所示。用橙汁测试样品的防污性能,样品1、样品10、样品11分别和对照组的比较如图6所示。与对照组相比,样品1、样品10和样品11的防污性能均优于对照组,其中橙汁在样品1上滑落得最快,且没有残留,说明样品1的接触角更小,表面能更低,防污性



图5 性能最优的3个样品

Fig.5 Three samples with the best performance



(a) 样品1和对照组



(b) 样品10和对照组



(c) 样品11和对照组

图6 样品1、样品10、样品11和对照组防污能力比较
Fig.6 Comparison of antifouling ability of sample 1, sample 10, sample 11 and control group

能最好。同时可以看出橙汁滴加在对照组上也会滑落,说明基体结构有一定的防污能力。测试结果表明加入软珊瑚体内的防污组分和仿软珊瑚上层透明

层和下层多孔层的结构,可以使仿生涂料拥有更优异的防污性能。

将菌株 *P.pantotrophus* 和 *B.subtilis* 分别转移到固体 ATCC 1396 培养基和 Luria-Bertani (LB) 琼脂平板上进行过夜培养。然后将单个菌落转移到液体培养基中,在 37 °C 下生长 10 h。研究表明:与对照组相比,样品 1、样品 10 和样品 11 中存活的细菌数量均有所减少,其中样品 10 和样品 11 的静态防污效果均优于样品 1,样品 11 的防污性能是最好的,说明防污组分组合的抗菌效果强于单一组分。

3 结论

(1)模仿软珊瑚结构因素和化学因素的防污策略,制备了仿生防污涂料。这种涂料拥有优良的疏水性,在疏水、自清洁、防污、抗结冰、防雾、仪器仪表键盘制作、文物保护等领域都具有潜在的应用前景。

(2)采用简单盐溶法制备的仿生防污涂料,具有透明上层和多孔下层的复合结构,且加入了软珊瑚体内的防污组分。以液态硅橡胶 RTV-2 为基材,以不同方式加入软珊瑚体内的 3 种防污组分:糖精、加巴喷丁和正癸酸,制备了不同的样品。性能测试结果表明,样品 11 的压缩模量最小,为 13811 Pa,最容易变形。样品 10 和样品 1 的压缩模量次之,分别为 14299 Pa 和 14461 Pa。样品 11 透明层和多孔层的表面能最小,分别为 22.2 mJ·m⁻² 和 16.0 mJ·m⁻²。样品 10 和样品 1 透明层和多孔层的表面能次之,分别为 22.7 mJ·m⁻²、22.9 mJ·m⁻² 和 16.1 mJ·m⁻²、16.5 mJ·m⁻²。

(3)根据 2015 国家内墙抗污渍涂料标准对仿生防污涂料进行了抗污渍实验和静态抑菌实验。研究结果表明,将 3 种防污组分全部加入的仿生防污涂料比加入单一组分的防污效果更好、加入糖精的样品比加入其他单一防污组分的样品防污效果更好。

参考文献

- [1] Salta M, Wharton J, Blache Y, et al. Marine biofilms on artificial surfaces: structure and dynamics[J]. Environmental Microbiology, 2013, 15(11): 2879-2893.
- [2] 胥震, 欧阳清, 易定和. 海洋污损生物防除方法概述及发展趋势[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2012, 24(3): 192-198.
- [3] Michael R D, Ciriminna R, Bright F V, et al. Environmentally benign sol-gel antifouling and foul-releasing coatings[J]. Accounts of Chemical Research, 2014, 47(2): 678-687.
- [4] Callow M, Callow J A. Marine biofouling: a sticky problem[J]. Biologist, 2002, 49(1): 1-5.
- [5] Piola R F, Dafforn K A, Johnston E L. The influence of antifouling practices on marine invasions[J]. Biofouling, 2009, 25(7): 633 - 644.
- [6] 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.
- [7] 张文毓. 船舶涂料的技术现状与应用进展(上)[J]. 船舶物资与市场, 2018(2): 31-35.
- [8] 雍飞. 有机硅低表面能涂料组合物及其制备方法、更新方法和应用: CN, 102344747B[P]. 2013-12-04.
- [9] Galhenage T P, Hoffman D, Silbert S D, et al. Fouling-release performance of silicone oil-modified siloxane[J]. Polyurethane Coatings, 2016, 8(42): 29025-29036.
- [10] 施利毅. 氟改性丙烯酸锌防污树脂的制备方法: CN, 102167774A[P]. 2011-03-02.
- [11] 高虹. 仿生涂料的应用研究进展[J]. 电镀与精饰, 2023, 45(6): 56-59.
- [12] 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.
- [13] 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.
- [14] 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.
- [15] 严小红, 郭跃伟. 软珊瑚化学成分和生物活性的研究进展[J]. 中国天然药物, 2005(2): 7-15.
- [16] 洪峰, 赵中华, 桂泰江. 仿生防污涂料的发展概况[J]. 现代涂料与涂装, 2002(5): 7-11.
- [17] Sergey D, Aisha S M. Inhibition of bacterial fouling by soft coral natural products[J]. International Biodeterioration & Biodegradation, 2015, 98: 53-58.
- [18] Eskander R. Chemical defense of soft coral sinularia polydactyla from the red sea against marine biofilm-forming bacteria[J]. Ocean University China, 2018, 17(6): 1451-1457.
- [19] Tian L, Yin Y, Jing H. Novel marine antifouling coatings inspired by corals[J]. Materials Today Chemistry, 2020, 17: 100294.
- [20] Goma M. N. Antibacterial effect of the red sea soft coral sarcophyton trocheliophorum[J]. Natural Product Research, 2016, 30(6): 729-734.