

doi: 10.3969/j.issn.1007-9289.2010.02.015

Nano-TiO₂/FEVE 氟碳涂层的水云藻附着性能*

齐育红, 张占平, 刘 红

(大连海事大学 材料科学与工程系, 大连 116026)

摘 要: 为了研发新型无毒舰船防污涂料, 以 FEVE 氟碳树脂为成膜物、纳米 TiO₂ 粉末为功能添加剂, 试制了系列 Nano-TiO₂/FEVE 氟碳涂层, 研究了纳米 TiO₂ 含量对大型藻 (水云藻) 附着行为的影响。结果表明, 水云藻的附着量随着涂层中纳米 TiO₂ 含量的增加而减少, 当纳米 TiO₂ 含量达到 0.8 % 时, 水云藻附着量降至最少, 纳米 TiO₂ 含量由 0.8 % 增大至 2 %, 水云藻的附着量增大, 纳米 TiO₂ 含量继续增大至 4 %, 涂层上水云藻的附着量反而减小。纳米 TiO₂ 对水云藻的附着具有明显的阻止作用, 可以成为一种安全环保的防污功能添加剂。

关键词: 纳米 TiO₂; FEVE 氟碳树脂; 生物附着; 防污; 水云藻

中图分类号: O484.4; TB383

文献标识码: A

文章编号: 1007-9289(2010)02-0074-04

Attachment Performance of Ectocarpus on Nano-TiO₂/FEVE Fluoro-carbon Coatings

QI Yu-hong, ZHANG Zhan-ping, LIU Hong

(Department of Materials Science and Engineering, Dalian Maritime Univ, Dalian 116026)

Abstract: For developing new non-toxic antifouling paint, nano-TiO₂/FEVE fluoro-carbon coatings were prepared with content of nano-TiO₂ 0.2 %, 0.4 %, 0.6%, 0.8 %, 1%, 2 %, 3 %, and 4 % respectively. The settlement tests of Ectocarpus (a macro-algae) on these coatings were investigated at 15±1 °C with a light-dark cycle of 12:12 hours. The chlorophyll a and fraction of Ectocarpus attached on coatings were estimated by using spectrophotometer, microscope and image processing. The results show that the content of nano-TiO₂ in paints influence evidently the settlement of Ectocarpus. The chlorophyll a and fraction of Ectocarpus attached on coatings presents the same correlation with the content of nano-TiO₂. When the content of nano-TiO₂ increases from 0.2 % to 0.8 %, the amount of Ectocarpus attached on coating decreases until lowest point. The amount of Ectocarpus attached on coating increases with increasing the content of nano-TiO₂ from 0.8 % to 2 %. The amount of Ectocarpus attached on coating reduces again when the content of nano-TiO₂ increase from 2 % to 4 %. The results indicate that nano-TiO₂ may be a non-toxic and safe antifoulant for marine antifouling coatings.

Key words: nano-TiO₂; FEVE resin; antifouling coating; ectocarpus

0 引 言

海洋生物污损导致舰船的航速下降、能源消耗增加以及维护保养费用增加等重要问题。含有机锡的防污漆已经于2008年起被国际海事组织(IMO)在世界范围内全面禁用。鉴于此, 各国都在积极研发不含有有机锡的新型防污涂料^[1-2], 低表面能防污涂料, 也称为污损脱除型防污涂料, 其基于涂层表面的物理作用, 不仅能防止各种海生物的附着, 而且

不会释放毒性物质, 对环境友好、无毒害。基于其防污原理, 人们首先在已知的材料中, 选择具有低表面能特性的含氟高聚物和有机硅树脂进行了海洋防污涂料应用研究。James研究发现^[3]各种高聚物官能团的表面能高低依次为 $-\text{CH}_2 > -\text{CH}_3 > -\text{CF}_2 > -\text{CF}_3$, 全氟烷基有机高聚物的表面自由能最低。因此, 人们致力于合成表面含有全氟烷基的新材料和氟改性树脂防污涂料的研究, 特别是氟化聚氨酯技术研究。如Brady等人^[4]开发了氟含量高达31 % ~ 67 % 的系列氟化聚氨酯防污涂料, 其表面能甚至低于纯聚四氟乙烯, 最低达12 mJ/m², 但未能取得满

收稿日期: 2009-12-15; 修回日期: 2010-03-09

基金项目: *863计划(2009AA03Z510); 国防基金项目(200812003)

作者简介: 齐育红(1963—), 女(汉), 陕西延安人, 教授, 博导。

意的防污效果,其防污效果差的原因是涂层中存在着大量非低表面能的聚氨酯基团。还有许多研究表明,采用少量的含氟或有机硅表面活性剂可使改性树脂涂层具有明显的低表面能性质,但这种涂层存在一个致命的问题,即经水浸泡后表面能迅速上升,从而失去防污效果,原因是表面活性剂的流失和由微生物引起的分子重排。有机硅防污涂料经历了从有机硅橡胶到改性有机硅树脂的研发过程,大量的研究表明,尽管防污效果不佳,但是有机硅防污涂料显示出比氟碳防污涂料更好的污损生物去除效果。近年来,国内外正在利用纳米技术研发新型低表面能防污涂料,以提高涂层的结构稳定性和防污性能。2005年欧盟^[5]在第六框架计划中设立了一个为期5年的科研项目(AMBIO project),总经费高达1790万欧元,由欧盟14个国家的31个单位(10所高校、6所研究机构和15家企业)合作攻关,通过控制纳米结构表面涂层的表面能、电荷、传导率、孔隙率、粗糙度、润湿性、摩擦性能、物理和化学反应特性以及微生物附着行为,开发出纳米结构表面的海洋无毒防污涂层。

近年来对纳米氧化钛的研究表明,纳米TiO₂不仅可以改善涂料的成膜性能等^[6],而且纳米TiO₂在光照射下产生强烈的氧化能力,可以把许多难分解的有机污染物氧化分解为二氧化碳、水等无机物^[7]。纳米氧化钛光催化技术已在污水处理、空气净化和保洁除菌等领域获得应用并取得了一定的成效^[8]。

例如,日本已将纳米TiO₂抗菌防污涂料涂刷在医院手术室,在光照射下,手术台和墙壁上的细菌就可以在短时间被杀灭。而且经水冲刷可以随时把氧化分解后的污垢除去,从而在涂料的使用期内,可以半永久地维持其抗菌效果而不上升。陆长梅等人^[9]的研究表明纳米氧化钛可以抑制微囊藻的生长。Kallio等人^[10]的研究表明纳米TiO₂具有防污作用。纳米TiO₂用于防止海洋生物的附着污损等相关研究尚未见报道。文中的研究目的在于通过研究海洋附着生物水云藻在纳米TiO₂氟碳涂层上的附着行为,探索纳米TiO₂用于海洋防污的可能性,为开发具有光催化和低表面能协同防污的新型无毒防污涂料提供科学基础。

1 试验方法

1.1 涂料与涂层制备

试验用纳米TiO₂粉末为德国DEGUSSA生产的P25型纳米TiO₂,其组织为锐钛矿与金红石型的混晶。氟碳树脂为大连振邦生产的F-300单组分氟碳树脂,其固体分含量为50%。

试验涂料配方列于表1。按照质量百分比将纳米氧化钛加入一定量的氟碳树脂中,在JSF-400搅拌砂磨分散多用机上以1500 r/m搅拌分散30 min,配制纳米氧化钛氟碳涂料。配制好的涂料刷于50 mm×50 mm×1.5 mm的玻璃片上,自然干燥固化7天以上,用于试验测试。

表1 试验氟碳涂料配方

Table 1 Formula of fluoro-carbon paints studied

试样编号	P00	P02	P04	P06	P08	P10	P20	P30	P40
纳米氧化钛/%	0	0.2	0.4	0.6	0.8	1	2	3	4
F-300氟碳树脂(固含量50%)	100	99.8	99.6	99.4	99.2	99	98	97	96

1.2 水云藻附着试验

水云是附着藻类的优势种属之一^[11],在海洋生物污损中起着重要的作用。试验采用水云藻种为水云科的束生水云进行涂层耐海生物附着性能的评价。水云藻形貌特征为体长有分枝,粘质柔软,藻体黄褐色,丛生,直立丝体多分枝,疏松,不规则,侧生或互生,基部具有假根丝固着于基质上,其生物显微镜照片如图1所示。

1.2.1 水云藻培养

水云藻的培养在HPG-280B型光照培养箱中进行,温度15±1℃,光照2000~2500 lx,控制试验光照昼夜时间比12 h:12 h。营养液为1 L消毒海水中添加10 mL的f/2配方营养盐。

通过10 d水云藻种的培养和观察表明,水云易于生长繁殖,生命力很强,10 d后仍然生长旺盛。

1.2.2 水云藻附着试验

水云藻切断破碎等不会影响其得生长繁殖。由于水云藻体细长、约3~5 cm,不适合直接用作附

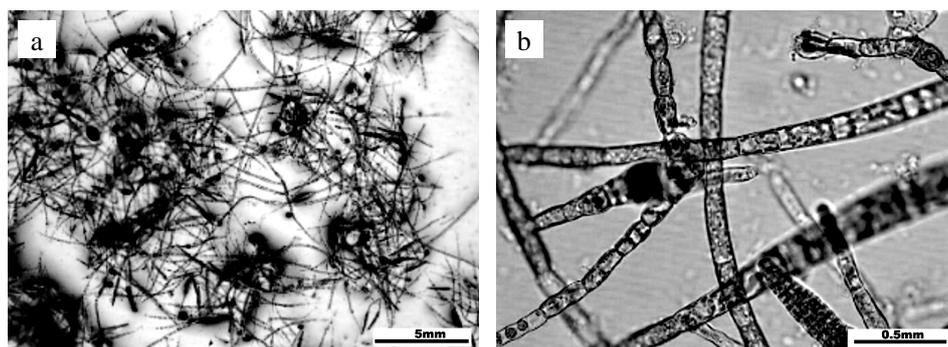


图1 水云藻形态 (a) 低倍×40 (b) 高倍×400 Fig.1 Morphology of ectocarpus (a)×40 (b)×400

着试验,宜将水云藻种用搅拌仪器粉碎成小个体的碎段后进行10 d的附着试验。

试验前所有试验用玻璃器皿消毒处理。将每个涂层固化干燥7 d以上的2个涂层试样平置于800 mL的烧杯中,加入经消毒过滤的海水200 mL和20 mL经粉碎均匀的水云藻液,静置浸泡10 d。同时在两个800 mL的烧杯中加入同样条件的无菌海水和水云藻液,静置浸泡10 d,以作为试验对照组。控制试验光照昼夜时间比12 h:12 h,水温 15 ± 1 °C,光照2000~2500 lx,营养盐使用f/2配方。定时观察、记录水云藻在烧杯中和涂层表面的生长与附着情况。

1.2.3 水云藻附着评价

附着试验结束后,首先用SMS-313体视显微镜随机拍取试样表面十个视野的水云藻附着形貌,然后用IMAGEPRO-PLUS图像处理软件计算水云藻附着面积分数(均取平行组的平均值)。将烧杯内生长的藻或涂层样板表面附着的藻刷洗下来,用搅拌机粉碎,定容后,在680 nm下测藻液的吸光度值,根据其计算试样表面的附着密度分数 $F_d=A_s/A_{ref}$, A_s 为试样表面附着藻液的吸光度, A_{ref} 为对照组表面附着藻液的吸光度。

根据国家标准《海洋监测规范》(GB17378-1998),采用分光光度法进行测定藻液的叶绿素a值。以丙酮溶液提取植物色素,依次在664 nm, 647 nm, 630 nm下测定吸光度,按Jeffrey-Humphrey的方程式计算,得出叶绿素a值。叶绿素a值与藻液含量成正比关系,定义水云藻附着质量分数 $F_m=C_{chla}^s/C_{chla}^{ref}$,其中 C_{chla}^s 为试样上附着藻液的叶绿素a值, C_{chla}^{ref} 为对照组试样表面附着藻液的叶绿素a值。

2 结果与讨论

试验10 d后各涂层表面水云藻附着的体视显微镜观察形貌如图2所示。试验测得纳米TiO₂氟碳涂层表面水云藻的附着量见表2。在研究的纳米TiO₂添加量质量分数范围,随着纳米TiO₂含量增加附着水云藻的面积分数随之减少,添加量为0.8%时附着水云藻的面积分数达到最低值;随着纳米TiO₂含量继续增加到2%,附着水云藻的面积分数又随之增加;纳米TiO₂含量由2%增加到4%,附着水云藻的面积分数再次随之降低。总之,与对照组相比,每个涂层都在一定程度上抑制水云藻的生长和附着。试验测得每个烧杯中水云藻的叶绿素a值,如表2中所示,其与水云藻附着面积分数表现出同样的变化规律。

水云藻的附着质量分数 F_m 和附着密度分数 F_d 与涂层中纳米TiO₂含量的关系如图3所示,两者的变化规律与附着面积分数相同,说明它们都可以用来评价涂层防止水云藻的附着性能。试验结果表明,与对照组相比,纳米TiO₂涂层可以明显地降低水云藻的生长活性、抑制水云藻在涂层上的附着。

纳米TiO₂涂层这种效应可归结为纳米TiO₂的光催化氧化反应效应。即在光照下纳米TiO₂发生光催化氧化还原反应,并产生大量氧化能力极强的羟基自由基($\cdot\text{OH}$),超氧离子自由基($\cdot\text{O}_2^-$)以及 $\cdot\text{HO}_2$ 自由基,一方面这些强氧化自由基与海水中Cl⁻反应生成ClO[·],直接抑制水云藻的生长活性,另一方面,这些强氧化自由基破坏涂层表面微生物的生物膜,凝固微生物的蛋白质,将涂层表面的有机物分解为二氧化碳和水,或其它极易清除的无机物,减缓生物膜的形成,并捕捉、杀灭海水中浮游的微生物,在一定程度上减少水云藻生长所需的营养物质供给。因此纳米TiO₂涂层具有阻止海洋污损生物附着

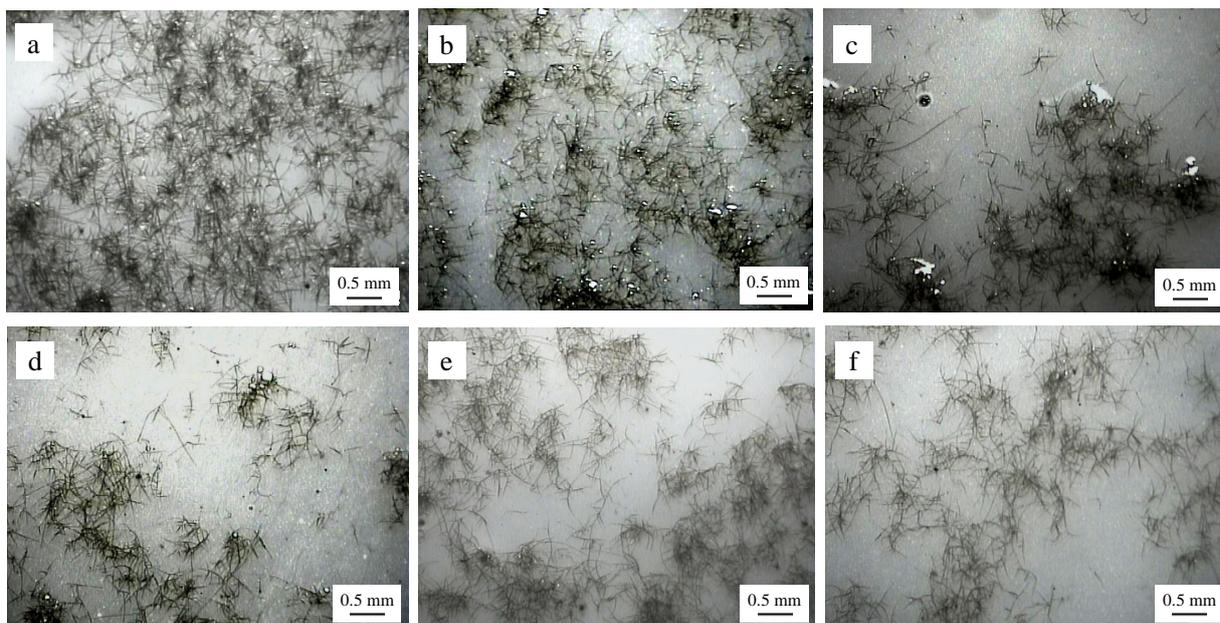


图 2 水云藻附着涂层实例照片 (a) REF (b) P02 (c) P04, (d) P08 (e) P20 (f) P40
Fig.2 Surface photos of coatings attached by ectocarpus (a)REF (b)P02 (c)P04 (d)P08 (e)P20 (f)P40

表 2 纳米TiO₂涂层表面水云藻的附着量

Tab 2 Quantity of ectocarpus attached on coatings

	REF	P02	P04	P06	P08	P10	P20	P30	P40
纳米TiO ₂ 含量 /%	0	0.2	0.4	0.6	0.8	1.0	2.0	3.0	4.0
附着面积分数 /%	48.7	23.5	18.9	16.3	13.8	20.7	24.5	23.5	14.9
叶绿素a值 /(mg/m ³)	996.0	477.1	295.7	253.7	106.0	390.6	496.6	390.6	217.6

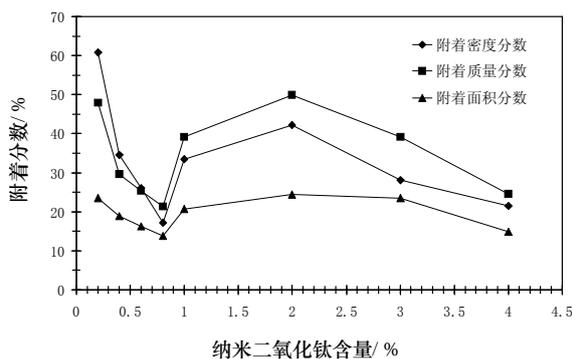


图 3 纳米 TiO₂ 含量与涂层上水云藻附着量

Fig.3 Ectocarpus attached on coatings vs. content of nano-TiO₂

的能力。不同含量纳米TiO₂涂层其防止水云藻附着的作用存在差异,这一方面源于纳米TiO₂的含量,同时受到纳米TiO₂在涂层中的分散均匀性的影响。

3 结 论

(1) 纳米TiO₂涂层可以明显地降低水云藻的生长活性、抑制水云藻在涂层上的附着,是一种潜在的防污功能添加剂。

(2) 在研究的纳米TiO₂添加量(质量分数/%) 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1, 2, 3, 4中,最优添加量为0.8%。

参考文献:

- [1] Almeida E, Diamantino T C and Sousa O D, Marine paints: the particular case of antifouling paints [J]. Progress in Organic Coatings, 2007, (59): 2-20.
- [2] Chambers L D, Stokes K R and Walsh F C et al. Modern approaches to marine antifouling coatings [J]. Surface & Coatings Technology, 2006, (201):3642- 3652.
- [3] James D A, Novel non-toxic coatings designed to resist

(下转第 81 页)