

doi: 10.3969/j.issn.1007-9289.2013.06.014

仿甲鱼壳织构化有机硅改性丙烯酸酯涂层的制备 及其防污行为^{*}

陈子飞^{1,2}, 许季海^{1,2}, 赵文杰¹, 奉若涛³, 乌学东¹, 薛群基¹

(1. 中国科学院宁波材料技术与工程研究所 中国科学院海洋新材料与应用技术重点实验室, 浙江 宁波 315201; 2. 中国科学院大学, 北京 100049; 3. 青岛科技大学 材料科学与工程学院, 山东 青岛 266042)

摘 要: 借鉴海洋生物表皮具有天然的防污特性,通过“生物原样-PDMS 模板-目标涂层”的制备过程,实现了表面具有甲鱼壳仿生织构正负形貌的有机硅改性丙烯酸酯涂层的制备。系统考察了仿甲鱼壳正负形貌织构涂层的表面形貌、润湿性、对蛋白质的抗吸附能力、对舟形藻和新月藻的防污性能。结果表明:仿甲鱼壳正负形貌织构化涂层表面存在类似颗粒状的突起,表面疏水性增强,与空白涂层相比,可使蛋白质、舟形藻和新月藻的附着量分别降低 58%、69%、50% 和 46%、52%、53%,由此可以看出,正负形貌涂层对蛋白质和 2 种藻类的防污效果略有差异。仿甲鱼壳涂层具有较好的防污效果,究其原因,与其表面存在的微观形貌有着很大的关系。

关键词: 仿生; 织构; 舟形藻; 新月藻; 牛血清蛋白; 防污

中图分类号: TG174.46; Q811 **文献标识码:** A **文章编号:** 1007-9289(2013)06-0080-06

Preparation and Antifouling Performance of Organic Silicone Coatings with Turtle Bionic Texture

CHEN Zi-fei^{1,2}, XU Ji-hai^{1,2}, ZHAO Wen-jie¹, FENG Ruo-tao³, WU Xue-dong¹, XUE Qun-ji¹

(1. Key Laboratory of Marine Materials and Related Technologies, Ningbo Institute of Materials Technology & Engineering, Chinese Academy of Science, Ningbo 315201, Zhejiang; 2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049; 3. College of Materials Science and Engineering, Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266042, Shandong)

Abstract: Inspired by the unique anti-biofouling performances of ocean lives, the silicone modified acrylic resin coatings with turtle bionic textures were successfully prepared by the process of “biological sample-PDMS template-target coating”. The surface morphology, wet/dewetting, antifouling properties of the coatings with positive/negative turtle morphologies against bovine serum albumin (BSA) protein, the Navicula and Closterium were investigated. The results showed that there are irregular bumps on the surface of the coatings, and the coatings with positive/negative turtle morphologies can reduce the amount of BSA, Navicula and Closterium attached to the coatings by 58%, 69%, 50% and 46%, 52%, 53%, respectively, compared with control coatings. However, they display different antifouling effects. The coatings with turtle textures display good antifouling performance and this is closely related to the micro morphology on the surface of coatings.

Key words: bionic; texture; Navicula; Closterium; bovine serum albumin (BSA); antifouling

收稿日期: 2013-08-08; **修回日期:** 2013-10-25; **基金项目:** * 国家重点基础研究发展计划(973 计划)(2014CB643305); 国家自然科学基金(51202263, 51335010); 中国博士后科学基金(2012T50564)

作者简介: 陈子飞(1989-), 女(汉), 山东聊城人, 硕士生; **研究方向:** 海洋功能防护材料

网络出版日期: 2013-11-07 14:57; **网络出版地址:** <http://www.cnki.net/kcms/detail/11.3905.TG.20131107.1457.012.html>

引文格式: 陈子飞, 许季海, 赵文杰, 等. 仿甲鱼壳织构化有机硅改性丙烯酸酯涂层的制备及其防污行为 [J]. 中国表面工程, 2013, 26(6): 80-85.

0 引言

21 世纪是海洋的世纪,人们将注意力集中到海洋资源的开发和利用上,如海洋交通运输、海底石油矿产开采、海洋渔业和海水淡化等,而这些活动都面临着一个共同的问题——海洋生物污损。海洋生物污损是指海洋环境中细菌、真菌、原生动物、藻类、无脊椎动物等生物有机体在人工设施表面(如船只、管道和海洋建筑等)的附着和繁殖^[1-2]。海洋生物污损给船舶和其它海洋设施带来了极大的危害,严重影响着人们的生产和生活。例如,海洋生物污损不仅会增加船体的重量,进而增加燃料的消耗,而且会加速船体的腐蚀,缩短船舶的使用寿命,造成不必要的经济损失。

涂装防污涂料是防除生物污损最行之有效的办法,而防污涂料的发展方向是朝着无毒的、环境友好型防污涂料。传统的有机锡防污涂料因对环境危害较大^[3],已被国际组织于 2008 年 1 月 1 日起全面禁止使用。目前,市场上出现的涂料主要有新型防污剂自抛光防污涂料、低表面能防污涂料和仿生织构化防污涂料。而仿生防污涂料已逐渐成为人们研究的热点^[4-5]。

自然界中某些生物如植物叶(如荷叶)及昆虫翅膀(如蝴蝶、蝉等)表面具有自清洁性。研究表明是由于他们表面特殊的微观结构使液/固界面形成了气膜,从而导致水滴不能浸润,而达到超疏水性引起的^[6-7]。同样,在海洋里,很多大型动物(如鲨鱼和海豚)也有自清洁(防污)功能。它们的表皮基本不附着海洋生物,美国、英国及德国的科学家^[8-10]对这一现象进行了研究,结果发现这些海洋动物的表皮粘液,微/纳米双重结构以及较快的游行速度是导致其具有出色防污表现的主要原因^[11-13]。

当前研究较多的是对鲨鱼海豚等游行速度快的动物表皮仿生,它们具有较好的防污性能与其较快的游速分不开,而对于在水环境下游行速度慢的动物,如甲鱼等,防污性能主要与其表面化学性质和特殊结构密切相关,这对于静止不动的海洋建筑设施表面防止生物污损很重要。此外,很多研究中选用 DOW184 硅酮树脂(PDMS)作为目标涂层材料,而与 PDMS 相比,有机硅改性丙烯酸酯具有更好的粘结性和强度等力学性能。基于此,文中利用“生物原样-PDMS 模板-目标涂层”的仿生涂层制备方法,以有机硅改性丙烯酸酯为研究对象,在其表面制备了甲鱼正负形貌织构,

系统研究了所制备的仿甲鱼壳织构化涂层对蛋白质、舟形藻和新月藻两种藻类的防污效果,通过观察其防污行为,探究其防污机理。

1 试验方法

1.1 材料与试剂

DOW 184 硅酮树脂(PDMS);有机硅改性丙烯酸树脂(SKCA);HX-100 型 HDI 三聚体;二甲苯。f/2 培养液;按标准配置;舟形藻和新月藻。

1.2 仿甲鱼壳涂层的制备

经过“生物样品-PDMS 模板-目标涂层”的制备过程,实现了表面具有甲鱼壳仿生织构的有机硅改性丙烯酸酯涂层的制备。具体过程如图 1 所示。将 PDMS 混合液倒在甲鱼壳上,在 70 °C 下固化 12 h,然后将固化后的 PDMS 从甲鱼壳上剥离,即得到 PDMS 模板;将 SKCA 与固化剂(HDI 三聚体)和溶剂(二甲苯)按质量比 3:1:1.5 充分混合,静置 0.5 h;最后将混合液倒在 PDMS 模板上,再在 70 °C 下固化 12 h,最后将固化后形成的涂层从 PDMS 模板上剥离。空白涂层则是在平滑的玻璃片上制得 PDMS 模板,然后再在光滑的 PDMS 模版上制得目标空白涂层。

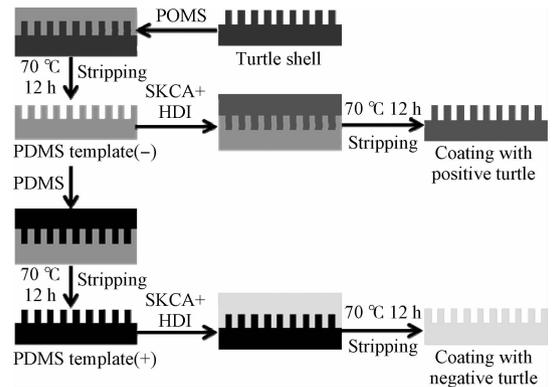


图 1 仿生织构化涂层的制备过程

Fig. 1 Preparation process of bionic textured coating

1.3 蛋白质吸附试验^[14-15]

目标蛋白质的选择:牛血清蛋白(BSA)是牛血浆中水溶性很高的球状蛋白质。牛血清蛋白是由 585 个氨基酸残基组成的一条肽链蛋白质,分子内有大量的极性氨基酸,它含有 17 对二硫键,分子量为 66.430 kDa,等电点为 4.7。

BSA 是目前研究较多的与生物材料血液相容性有关的水浆蛋白。在血液相容性研究领域,

白蛋白是材料表面主要吸附种类。当材料与血液接触后,率先吸附到材料表面的是白蛋白和其他蛋白(例如纤维蛋白、球蛋白等)。鉴于血液相容性与海洋防污在机理上有很大的相似性,因而,对BSA的研究十分必要。

前期溶液的配制:

(1) 0.15 mol/L NaCl 溶液:准确称取 4.39 g NaCl 用蒸馏水定容至 500 mL。

(2) 100 mg/mL 牛血清白蛋白(BSA)溶液:准确称取 BSA 0.1 g,用 0.15 mol/L 的 NaCl 溶液将其充分溶解,用 0.15 mol/L 的 NaCl 溶液进行 100 倍稀释成 1 mg/mL。

(3) 考马斯亮蓝 G250 染色液:准确称量考马斯亮蓝 100 mg,用 50 mL 95%乙醇充分溶解,加入 100 mL 磷酸,用去离子水定容至 1 000 mL。混匀后 4 ℃ 保存。

蛋白质吸附试验步骤:取 1 mg/mL 的 BSA 溶液 100 mL,置于干净的培养皿中,将经固化干燥制备成膜的样品切成 2 cm×2 cm 大小的方片放入培养皿中,使 BSA 溶液充分没过样品表面,在 37 ℃ 静态孵育 2 h。然后小心倾倒入 BSA 溶液,用 0.15 mol/L 的 NaCl 溶液洗涤两次,加入考马斯亮蓝染色液进行蛋白质染色,15 min 后,倒出考马斯亮蓝溶液,再次用 0.15 mol/L 的 NaCl 溶液洗涤 2 次。在常温下真空烘干,即得到待测样品。

1.4 藻类吸附试验

目标藻类的选择:藻类附着是海洋生物污损形成的主要原因之一,而硅藻类是生物污损的主要类群。试验中,采用硅藻门中的舟形藻和新月藻作为研究对象。

舟形藻和新月藻的培养:舟形藻和新月藻的培养在 SPX-100B-Z 型生化培养箱中进行,两种藻类的培养液均采用 f/2 培养基配方。培养温度为 20~22 ℃,光照昼夜时间比为 12 h:12 h。

舟形藻和新月藻的附着试验:将 2 cm×2 cm 大小的织构化涂层固定在玻璃片上,将玻璃片竖直放置在 300 mL 烧杯中,保持织构化涂层与烧杯底部垂直,最大程度上减小重力导致的沉积对附着量的影响。将 200 mL 藻液倒入烧杯中,并保持藻细胞分部均匀,然后在生化培养箱中静置 7 天,两种藻类附着试验条件相同。

藻类附着后的涂层后处理过程:两种藻类的

后处理过程相同,以舟形藻为例,将在藻液中浸泡 7 天后的涂层取出,放入直径为 15 cm 的培养皿中,用去离子水轻轻漂洗 5 次,以除去未成功附着的藻类;然后倒入 100 mL 浓度为 2% 的戊二醛海水溶液,浸泡 15 min;最后倒出 2% 的戊二醛海水溶液,再依次用海水,50%海水+50%去离子水,去离子水漂洗涂层,自然烘干后即得到待测涂层。

1.5 分析与测试

利用 FEI Quanta FEG 250 型扫描电镜观察样品的表面形貌;利用 OCA20 型视频接触角仪(德国)表征样品表面的浸润性;利用 Leica TCS SP5 II 激光共聚焦显微镜测试舟形藻和新月藻的附着量;利用 Lambda 950 型紫外可见近红外分光光度计定量测定涂层上蛋白质的吸附量。

2 结果与讨论

2.1 甲鱼壳的形貌

甲鱼壳的照片如图 2 所示,组织形貌如图 3 所示。在实物图中,肉眼可见其表面凹凸不平;在扫描电镜下,其表面有类似颗粒状的突起。通过测量发现颗粒直径大约在 700 nm 左右,但是颗粒大小不完全一样。

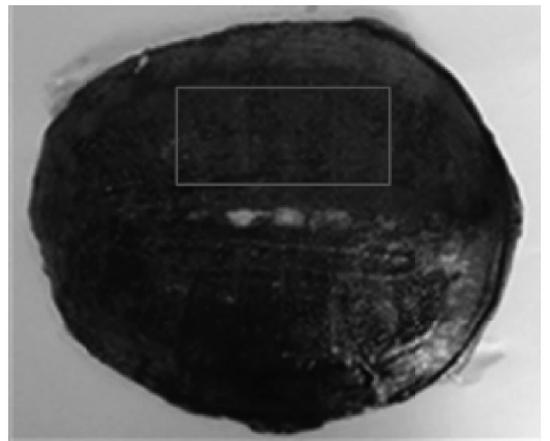


图 2 甲鱼壳的实物照片

Fig. 2 Photo of the turtle shell

2.2 仿甲鱼壳涂层的表面形貌

仿甲鱼壳正形貌(Positive)织构化涂层和负形貌(Negative)织构化涂层的形貌如图 4 所示。根据该图发现仿甲鱼壳表面正形貌的涂层有类似颗粒状的突起,而仿甲鱼壳负形貌的涂层其表面

的颗粒状形貌转化为纳米凹坑,与仿生涂层表面具有仿生形貌不同,空白涂层表面十分光滑。空白涂层(Control)是用来与仿生涂层的防污性能

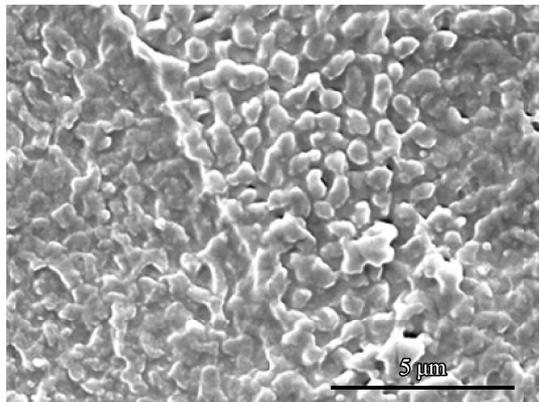


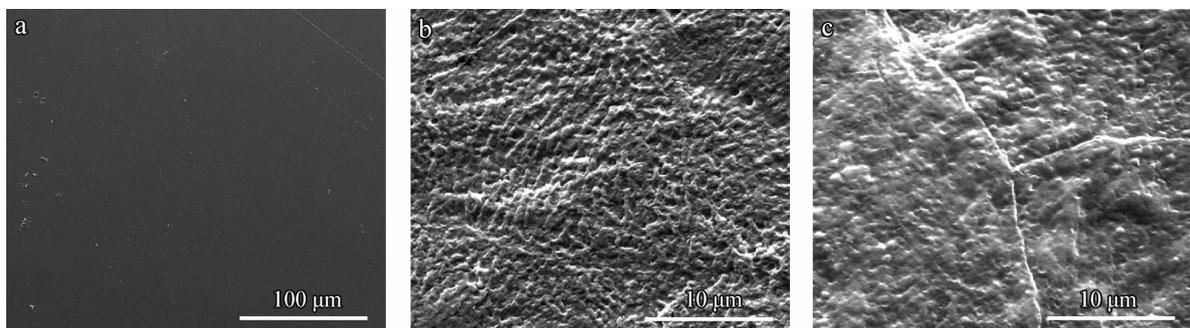
图 3 甲鱼壳的组织形貌

Fig. 3 Morphology of the turtle shell

进行对比,从而探讨仿生形貌对生物附着行为的影响。

2.3 仿甲鱼壳涂层表面的润湿性

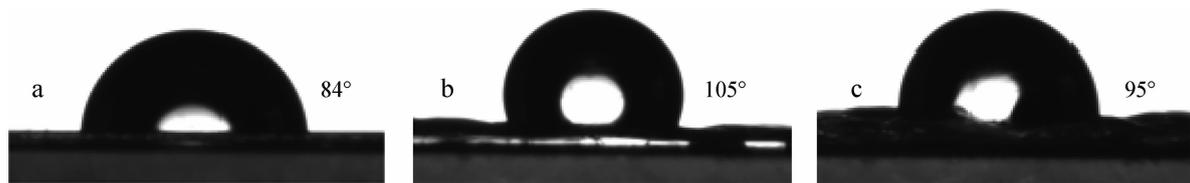
仿甲鱼壳织构化涂层表面水的接触角如图 5 所示。试验结果表明,空白涂层表面的接触角为 84° ,仿甲鱼壳正形貌织构化涂层表面的接触角为 105° ,仿甲鱼壳负形貌织构化涂层表面的接触角为 95° ,与空白无织构化涂层的接触角相比都有所增加仿甲鱼壳织构化涂层表面具有一定的疏水性,且具有正形貌涂层的疏水性高于负形貌。Cassie 和 Baxter 认为,当表面结构疏水性较强时,在疏水表面上的液滴并不能填满粗糙表面上的凹凸不平,在液滴下将有截留的空气存在,从而形成固-液-气复合界面,从而进一步增大了水的接触角。从某种程度上说明,涂层的疏水性越强越不容易被藻类附着。



(a) Control (b) Positive (c) Negative

图 4 仿甲鱼壳正/负形貌织构化涂层形貌

Fig. 4 Morphologies of textured coatings with positive/negative turtle



(a) Control (b) Positive (c) Negative

图 5 仿甲鱼壳织构化涂层的表面润湿性

Fig. 5 Surface wettability of the textured coatings with turtle

2.4 蛋白质吸附测试

BSA 在仿甲鱼壳正负形貌织构化涂层上蛋白质的吸附情况如图 6 所示。结果表明,仿甲鱼壳正负形貌织构化涂层上蛋白质的吸附量均比无织构化的涂层低,可分别使蛋白质的吸附量降低 58% 和 46%。由此证明,仿甲鱼壳涂层有较好的

防污效果。

2.5 涂层的防污性能

通过激光共聚焦显微镜来观察和测定舟形藻的附着量。空白涂层和仿甲鱼壳正负形貌涂层被舟形藻附着后激光共聚焦显微照片如图 7 所示,图中绿色荧光部分即为舟形藻。

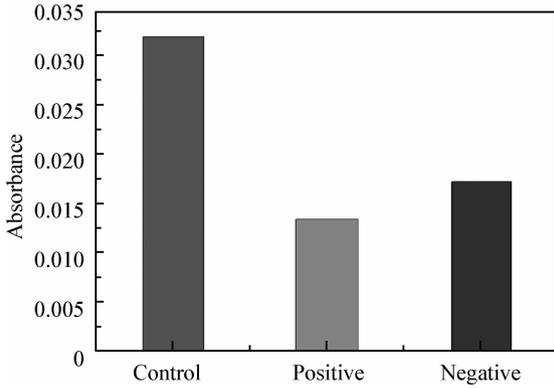
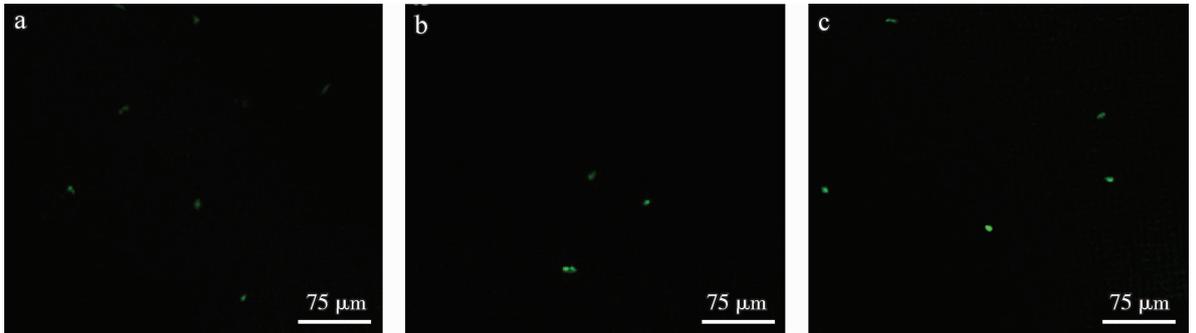


图6 BSA在仿甲鱼壳涂层上的吸附量

Fig. 6 BSA adsorption quantity on textured coatings with turtle morphology

因为舟形藻在涂层表面附着的随机性较强, 所以通过统计的方法来测定舟形藻的附着量。在涂层表面随机选取10处面积均为 $0.4\text{ mm} \times 0.4\text{ mm}$ 的区域进行拍摄, 而后对10张图片上荧光点的数量进行累计计数后取平均值, 即得到每 0.16 mm^2 面积上舟形藻的附着量。经统计分析后, 舟形藻的附着量如图8所示。

相对于无织构化的涂层, 仿甲鱼壳正形貌的涂层和仿甲鱼壳负形貌的涂层均表现出较好的防污效果, 可分别使舟形藻的附着量降低约69%和52%, 但因正形貌的涂层和负形貌的涂层表面颗粒形貌的尺度不同, 防污效果有所差别, 仿甲鱼壳正形貌的涂层防污效果最好, 负形貌次之。



(a) Control (b) Positive (c) Negative

图7 舟形藻附着后涂层的激光共聚焦显微照片

Fig. 7 LSCM images of coatings attached *Navicula*

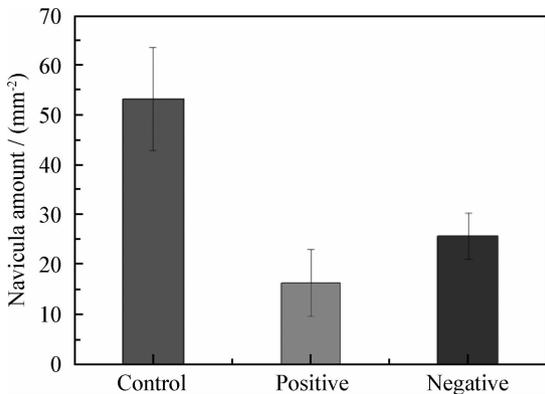


图8 仿甲鱼壳织构化涂层对舟形藻的防污性能

Fig. 8 Anti-*Navicula* performance of textured coatings with turtle morphology

使用与舟形藻相同的处理方法, 统计了新月藻在仿甲鱼壳涂层上的附着量, 如图9所示。

从图中可以看出, 仿甲鱼壳正负形貌涂层对新月藻也具有较好的防污效果, 可分别使新月藻的附着量降低约50%和53%。正是龟壳形貌存

在的表面微纳结构因素导致该涂层具有出色的防污性能。

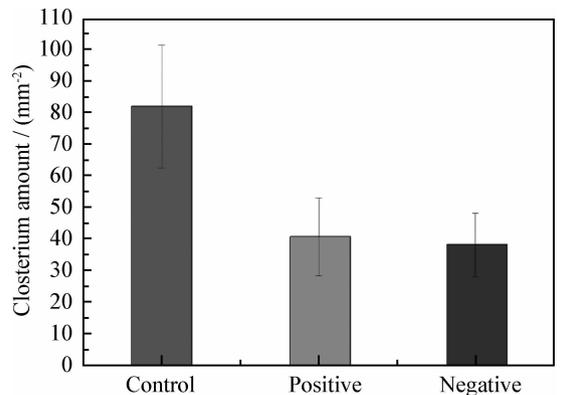


图9 仿甲鱼壳织构化涂层对新月藻的防污性能

Fig. 9 Anti-*Closterium* performance of textured coatings with turtle morphology

仿甲鱼壳正形貌的涂层表面存在的纳米突起和仿负形貌的涂层存在的纳米凹坑有效的减少了藻类在涂层上的附着点和附着面积, 进而减小了

藻类的附着强度,因而仿甲鱼壳涂层具有较好的防污效果。

3 结 论

(1) 经“生物原样-PDMS 模板-目标涂层”的过程,制备了仿甲鱼壳正负形貌织构化涂层。

(2) 仿甲鱼壳正负形貌织构化涂层对 BSA 蛋白、舟形藻和新月藻均具有较好的防污效果。

(3) 甲鱼壳表面具有类似颗粒状的微观突起,这对其具有较好的防污效果密切相关。

参考文献

- [1] 翟晓凡,段继周. 海洋船舶无毒、低毒防污涂料的研究进展 [J]. 防污涂料与涂装, 2012, 27(5): 11-17.
- [2] Schumacher J F, Carman M L, Estes T G, et al. Engineered antifouling microtopographies—effect of feature size, geometry, and roughness on settlement of zoospores of the green alga *Ulva* [J]. *Biofouling*, 2007, 23(1): 55-62.
- [3] 王俊莲,王凤奇,于杰,等. 我国部分海域贝类动物内脏重金属生物存储受海洋船舶防污涂料影响调查分析 [J]. 科学通报, 2008, 53(8): 900-903.
- [4] 解来勇,洪飞,刘剑洪,等. 海洋防污高分子材料的综合设计和研究 [J]. 高分子学报, 2012, 1(1): 1-13.
- [5] 段东霞,蔺存国,陈光章. 仿生技术在防污领域中的应用及其研究进展 [J]. 中国涂料, 2012, 27(5): 18-21.
- [6] Gao X, Yan X, Yao X. The dry-style antifogging properties of mosquito compound eyes and artificial analogues prepared by soft lithography [J]. *Advance Materials*, 2007, 19(17): 2213-7.
- [7] Zhao W J, Wang L P, Xue Q J. Fabrication of low and

high adhesion hydrophobic au surfaces with micro/nano-biomimetic structures [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2010, 114(26): 11509-14.

- [8] Callow J A, Callow M E. Trends in the development of environmentally friendly fouling - resistant marine coatings [J]. *Nature communications*, 2011, 224(2): 1-10.
- [9] Baum C, Meyer W, Stelzer R, et al. Average nanorough skin surface of the pilot whale (*Globicephala melas*, Delphinidae): considerations on the self - cleaning abilities based on nanoroughness [J]. *Marine Biology*, 2002, 140(3): 653-657.
- [10] Magin C M, Cooper S P, Brennan A B. Non-toxic antifouling strategies [J]. *Materials Today*, 2010, 13(4): 36-44.
- [11] 邵静静,蔺存国,张金伟. 鲨鱼皮仿生防污研究 [J]. 涂料工业, 2008, 38(10): 39-41.
- [12] Callow M E, Jennings A R, Brennan A B, et al. Microtopographic cues for settlement of zoospores of the green fouling alga *Enteromorpha* [J]. *Biofouling*, 2002, 18(3): 237-245.
- [13] Carman M L, Estes T G, Feinberg A W, et al. Engineered antifouling microtopographies - correlating wettability with cell attachment [J]. *Biofouling*, 2006, 22(1): 11-21.
- [14] 王孝平,邢树礼. 考马斯亮蓝法测定蛋白含量的研究 [J]. 天津化工, 2009, 23(3): 40-42.
- [15] 曹稳根,赵海泉,焦庆才. 考马斯亮蓝与牛血清白蛋白相互作用机理的研究 [J]. 激光生物学报, 2008, 17(1): 32-37.

作者地址:宁波市镇海区中官西路 1219 号 315201
中国科学院宁波材料技术与工程研究所
电话:(0574) 8668 5036
E-mail: zhaowj@nimte.ac.cn

• 本刊讯 •

《中国表面工程》期刊影响因子大幅提高

根据中国科学技术信息研究所和北京万方数据股份有限公司于 2013 年 9 月联合发布的《中国期刊引证报告(扩刊版)》数据显示,《中国表面工程》影响因子达到 0.924,列于 48 种金属学、金属工艺学学科类期刊的第 2 位。在中国机械工程学会主办的 36 种期刊中排名第 4,且在表面处理类期刊中以明显优势列于榜首。

《中国表面工程》是由中国科协主管,中国机械工程学会主办的工程学术类期刊,是表面工程分会与再制造工程分会的会刊。自 1988 年创刊以来,期刊一直致力于展现中国表面工程和再制造领域最新科研成果和最高学术水平。《中国表面工程》系中文核心期刊、中国科技核心期刊、中国期刊方阵“双效”期刊,2008、2011 年连续两届被评为“中国精品科技期刊”,2013 年获中国科协精品科技期刊工程项目资助,11 篇论文获“领跑者 5000—中国精品科技期刊顶尖论文”称号,被美国《化学文摘》(CA)、《波兰哥白尼》(IC)、美国《剑桥科学文摘》(CSA)等国际重要数据库收录。

本刊编辑部在此感谢各位专家、作者和读者对期刊的大力支持。希望大家一如既往地关注期刊,指导《中国表面工程》越办越好!