

PTFE/FEVE 氟碳防污涂层的表面特性与海藻附着*

张占平, 齐育红, 刘 红

(大连海事大学 材料科学与工程系, 大连 116026)

摘 要: 以 FEVE 氟碳树脂为成膜物、超细 PTFE 粉末为低表面能功能添加剂, 试制了 PTFE 质量百分比分别为 10%、20%、30% 的氟碳防污涂料, 利用扫描电镜和表面形貌仪试验研究了涂层中 PTFE 含量对涂层表面形貌的影响, 借助生物学方法、体视显微镜和图像分析方法研究了涂层表面特性对海洋微藻(舟形底栖硅藻)和大型藻(水云藻)附着的影响。结果表明, 随着防污涂层中 PTFE 含量的增加, 涂层的表面粗糙度降低, 平滑性和致密性提高, 涂层上底栖硅藻和水云藻的附着量随之减少。

关键词: PTFE; FEVE 氟碳树脂; 生物附着; 表面形貌; 底栖硅藻; 水云藻

中图分类号: O484.4; TB383

文献标识码: A

文章编号: 1007-9289(2010)03-0070-04

Settlement of Marine Algae and Morphology of PTFE/FEVE Fluorocarbon Antifouling Coatings

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

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

Abstract: Fluorocarbon coatings were developed with respectively 10 %, 20 % and 30 % PTFE powder. Influence of content of PTFE on surface morphology of coatings was investigated using SEM and rugometer. It was studied that the effect of coating roughness on settlement of benthic diatom and Ectocarpus with stereo microscope by image process. Results indicated that with the increase of content of PTFE in paint, surface roughness of the the coating decreases, meanwhile, benthic diatom and Ectocarpus attaching onto the coating reduce. Benthic diatoms attached much more on horizontal specimen than on the vertical one, and they tend to settle onto the surface of the coatings that there are lots of micro-cracks. These results are helpful for developing new non-toxic antifouling paints.

Key words: PTFE ; FEVE resin; biofouling; morphology; benthic diatoms; ectocarpus

0 引 言

近年来, 人类对海洋环境资源的开发和利用不断扩大, 因海洋生物的附着污损而导致的燃料消耗、温室气体排放增加, 以及结构腐蚀破坏等问题日益受到重视。在船舶、海上石油平台等大型海洋结构物表面涂装防污涂料是长期以来解决海洋生物附着污损问题的唯一得到广泛应用的既经济又高效的重要途径^[1]。有机锡防污漆因其具有广谱和高效的防污效果, 曾经在过去几十年中获得广泛应用。但有机锡在鱼类、贝类体内会积累, 导致遗传变异等, 对海洋生态环境、甚至人类健康带来危害。

随着各国对环境保护的日益重视, 2001年国际海事组织就已经颁布了船舶有害防污系统控制的国际公约, 从2003年起禁止所有船舶使用包含有机锡防污剂的防污涂料, 2008年起已全面禁止在船舶涂料中存在有机锡。为此, 人们沿用有机锡自抛光防污漆的思想, 设计开发了无锡自抛光防污漆, 它采用在海水中可溶或可水解的丙烯酸铜、丙烯酸锌、丙烯酸硅等为基料替代有机锡树脂, 以氧化亚铜和辅助毒剂(如异噻唑啉酮等)为防污剂, 在海水的作用下, 基料缓慢消蚀, 不断露出新表面, 溶出防污剂, 使涂膜保持光滑和防污性。目前, 尽管无锡自抛光防污漆已经成为有机锡防污漆的主要替代产品, 但是有许多研究表明^[2], 铜元素在海洋中, 特别是在海港中大量积累, 导致海藻的大量

收稿日期: 2010-04-19

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

作者简介: 张占平(1963—), 男(汉), 陕西志丹人, 教授, 博士。

死亡,并且铜+辅助毒剂对海洋的危害几乎等同于有机锡,因此该类防污涂料最终也将被禁用。因此,人们正在研发更加环保的低表面能防污涂料、仿生防污涂料、导电防污涂料等。其中,低表面能防污涂料基于涂层表面的物理作用,不存在毒性物质的释放损耗问题,能起到广谱和长期防污的作用,是无毒防污涂料的主要发展方向之一。全氟化物表面碳原子上的氟原子的数量是影响表面能的重要因素,聚四氟乙烯(PTFE)的表面能是最低的,因此,PTFE常被用作降低涂料表面能的功能助剂。但是,除表面能外,底质表面的粗糙程度和形态也影响海洋生物的附着^[3,4]。船舶和海洋结构物从其表面接触海水起,海生物在其上的附着过程就开始了。首先材料表面很快被有机粒子(如蛋白质)沾附,紧接着被细菌和微藻(硅藻等)沾附,细菌分泌胞状产物,将细菌与细菌、细菌与底物相互连接形成细菌生物膜。随后各种海洋生物幼虫附着上去,变态生长为成虫,导致材料的生物污损^[5]。许多研究表明硅藻对海洋生物污损的过程有着很重要的作用^[6-8]。底栖硅藻种类很多,有分泌粘液的特性和附着习性,在生物膜中以舟形藻为主。而水云是附着大型藻类的优势种属之一^[9]。因此,本研究选择舟形底栖硅藻和水云藻为目标生物,试验研究涂料中PTFE含量对氟碳防污涂层的表面形貌以及底栖硅藻和水云藻附着的影响,为新型低表面能防污涂料的研发提供科学和试验基础。

1 试验方法

1.1 试验仪器与方法

涂层的表面形貌在Phillips-X30型扫描电镜(SEM)上观察拍照,涂层的表面粗糙度参数在Hommel Tester T4000上测得。粗糙度测量时,由计算机控制自动每隔1 mm沿试样水平方向测量涂层整个表面形貌轮廓,软件自动给出每条测量线的粗糙度参数,轮廓不平度十点高度 R_z 、轮廓不平度最大高度 R_{max} 、轮廓算术平均偏差 R_a 和轮廓均方根偏差 R_q 等,然后对14条测量线所得各参数取平均值作为每种涂层的测量结果给出。底栖硅藻的培养在HPG-280B型光照培养箱中进行,吸光度在721型可见分光光度计上完成,用Motic-B2生物显微镜和WASSIN-SMS-313体视显微镜观察海藻及其在涂层上的附着。试验前所有试验用玻璃器皿

经消毒处理。

1.2 涂层制备

试验无毒防污涂料以大连振邦生产的氟碳树脂为基料,分别加入10%、20%、30%含量的PTFE超细粉末,并添加适量的其它成膜助剂等,经分散、砂磨制得白色涂料,分别记为A、B、C。将每种涂料涂装在5块50 mm×50 mm×1 mm钢板上,在钢板背面和涂层侧面涂上薄层石蜡,以防样板腐蚀影响附着试验的结果。将涂料涂装在15 mm×15 mm×1 mm钢板上,待充分固化后,先用于涂层表面粗糙度的测量,然后涂层表面喷金后用于SEM表面形貌观察。

1.3 附着试验方法

底栖硅藻培养、附着试验及评价方法详情参见文献[10]。水云易于生长繁殖,生命力很强,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。水云藻的附着评价方法可参见底栖硅藻的评价方法。

2 结果与讨论

2.1 涂层性能

经检测3种涂料的表干时间为1 h,实干时间为24 h;涂层的划圈法测定附着力达到1级,铅笔硬度1 H,柔韧性值1 mm,耐冲击值大于50 kg·cm。涂层A、B、C的光泽度(60°)分别为55%、62%和70%。可见,涂层具有柔韧性和耐机械冲击性能,与底材有优良的附着结合力,并有较高的硬度,各项指标都达到了船舶防污漆的相关要求。

2.2 底栖硅藻附着

附着试验7天后,按照前述试验方法测得的水平和竖立放置样板的附着面积分数图像定量分析结果和叶绿素a值分别如图1所示。可见,随着涂层中PTFE粉末含量增大,涂层上底栖硅藻的附着面积分数和叶绿素a值线性地下降,并且竖立放置样板总是较水平放置时的附着量小,当PTFE粉末含量达到30%时,竖立放置涂层上几乎没有底栖硅藻附着。由上述试验结果可知,涂层试样的空间状态对底栖硅藻的附着有重要的影响作用,试样竖放时,表面上底栖硅藻的附着量远低于试样平放时

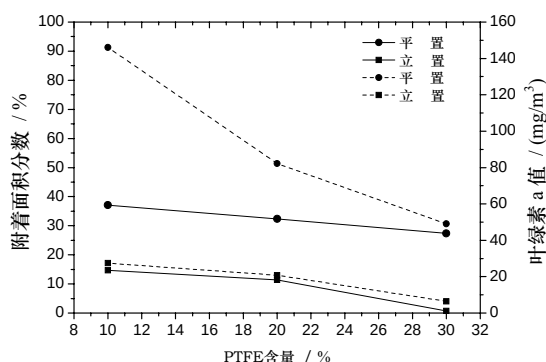


图1 底栖硅藻附着量与PTFE含量

Fig.1 Attached benthic diatom v.s. content of PTFE in paint

(参见图1), 造成这一显著差异的原因主要归结于重力的作用。

2.3 水云藻附着

根据底栖硅藻的研究结果, 水平放置样板更易于评价出涂层的耐附着性能, 因此, 水云藻附着试验时试验样板均采用水平放置。附着水云藻的面积分数和叶绿素a测量结果如图2, 与底栖硅藻相似, 随着涂料中PTFE含量增加, 水云藻的附着面积分数及叶绿素a值都减小。但是, 与底栖硅藻相比, 水云藻的附着量更高。这是因为, 水云藻的附着试验时间较长, 同时, 水云藻生长繁殖旺盛, 在试验期内体长可增长数倍。水云藻除了假根粘附于试样上, 枝体会向各个方向生长, 各个枝体交错蓬松, 不会像底栖硅藻那样堆积于试样表面, 因此, 采用图像分析方法所得的附着面积分数会有所偏高。

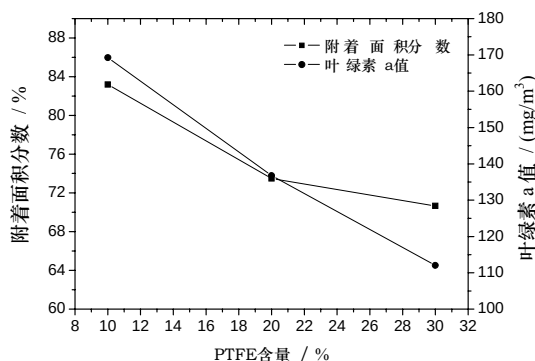


图2 水云藻附着量与PTFE含量

Fig.2 Attached ectocarpus v.s. content of PTFE in paint

2.4 涂层表面形貌

经过对涂层的表面粗糙度分析, 结果表明, 随着涂层中PTFE含量的增加, 涂层表面的轮廓不平度十点高度 R_z 、轮廓不平度最大高度 R_{max} (如图3)、

轮廓算术平均偏差 R_a 和轮廓均方根偏差 R_q 均减小, 即涂层的表面粗糙度降低。涂层的光泽度随着涂层中PTFE含量的增加而增大 (如图3)。这说明PTFE含量的增加, 对光的反射能力也增大, 涂层的表面变得更加平滑。对于处于相同空间状态的涂层试样, 其表面上底栖硅藻和水云藻的附着则与涂层表面的粗糙度密切相关, 涂层表面的粗糙度增加, 涂层上两种藻的附着量也随之增加, 如图4所示。换言之, 底栖硅藻和水云藻的附着与涂料中的PTFE含量线性相关。PTFE含量增加除了降低涂层的表面能, 还影响涂层的表面形态, 进而影响底栖硅藻和水云藻的附着。对涂层表面形貌的扫描电镜高倍 (20 000倍) 观察表明, 含有30 %PTFE涂层C的表面与另两个涂层表面的形貌存在着重要的差别, 涂层C的表面不仅平滑, 而且连续致密; 而含10 %PTFE涂层A和20 %PTFE涂层B的表面除更粗糙外, 且不致密, 其上存在许多长度约0.5 μm 的微缝隙, 如图5所示。这样的表面形态为底栖硅藻和水云藻的附着提供了更加易于附着的基底。

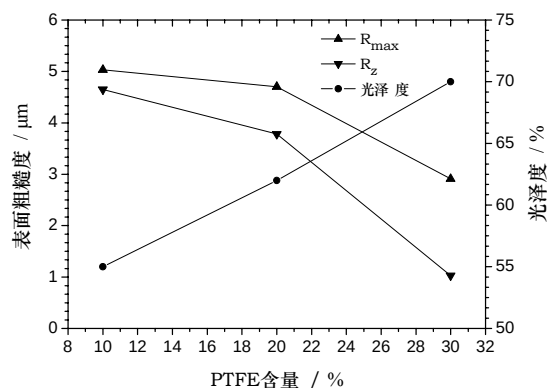


图3 涂层表面特性与PTFE含量的关系

Fig.3 Surface properties v.s. content of PTFE

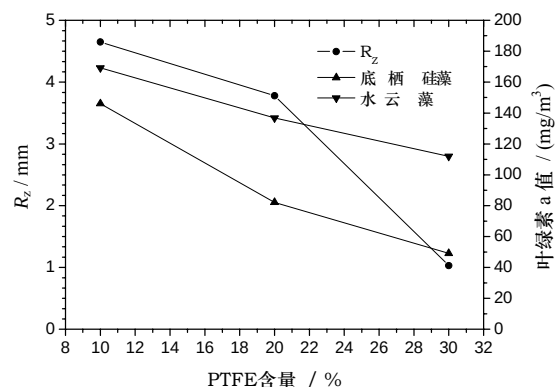


图4 PTFE与涂层表面粗糙度和海藻附着量

Fig.4 Content of PTFE v.s. surface rugosity and attached algae

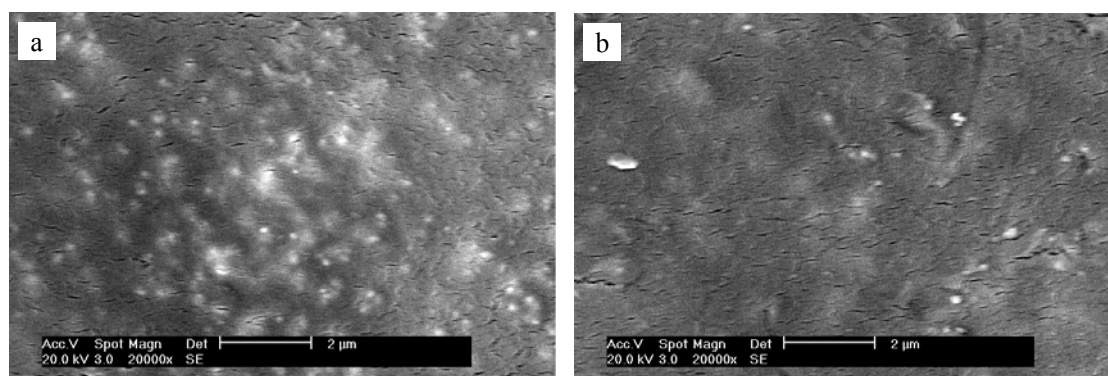


图5 涂层 A 和 B 的扫描电镜高倍形貌

Fig.5 Morphology of coating surface observed by SEM (a) coating A (b) coating B

3 结 论

(1) 在研究试验条件下,随着氟碳涂层中 PTFE 含量的增加,涂层的表面光泽度增大,而表面粗糙度降低,涂层上底栖硅藻和水云藻的附着量随之减少。

(2) 底栖硅藻和水云藻的附着除了与涂层表面粗糙度有关外,还与涂层表面的微观结构形态有关,更易于在有微缝隙的涂层表面上附着。

(3) 致密平滑的涂层表面有利于防止海藻的附着。

参考文献:

- [1] Robert F. et al. Clean hulls without poisons: devising and testing nontoxic marine coatings [J]. Journal of Coating Technology, 2000, (72): 900.
- [2] Katranitsas A, Castritsi-Catharios J, Persoone G. The effects of a copper-based antifouling paint on mortality and enzymatic activity of a non-target marine organism [J]. Marine Pollution Bulletin, 2003, 46: 1491-1494.
- [3] Berntsson K. Cyprid behaviour on micro-textured surfaces, workshop on environmentally friendly marine coatings [C]. Goteborg, Sweden, 2001(10): 17-19.
- [4] Callow M E, James A Callow, Anthony S Clare. Some new insights into marine biofouling, Paints & coatings [J]. World Super Yacht, 2003, 34-39.
- [5] Abarzua S, Jakubowsky S. Biotechnological investigation for the prevention of biofouling: I. biological and biochemical principles for the prevention of biofouling [J]. Mar. Ecol. Prog. Ser. 1995, (123): 301-312.
- [6] 王秋. 涂层表面的生物粘膜现象 [J]. 上海涂料, 2000, 1: 20-23.
- [7] Horbund H M, Freiburger A. Slime films and their role

in marine fouling [J]. A Review Ocean Engineer. 1970, (2): 631-634.

- [8] Yebra D M, et al. Antifouling technology—past, present and future steps towards efficient and environmentally friendly antifouling coatings [J]. Progress in Organic Coatings 2004, (50): 75-104.
- [9] 黄宗国, 蔡如星. 海洋污损生物及其防除 [M]. 北京: 海洋出版社, 1984.
- [10] 刘红, 张占平, 齐育红等. 无毒防污涂料表面海洋生物附着评价的试验方法 [J]. 海洋环境科学, 2006, 25(3): 89-92.

作者地址: 辽宁省大连市凌海路 1 号 116026

大连海事大学交通与物流工程学院

Tel: (0411) 84723556 E-mail: zzp@dlnu.edu.cn

(上接第 69 页)

- 温自润合金 PM304 覆层 [J]. 金属学报, 2006, 42(11): 1212-1216.
- [14] Zum Gahr K-H, Bundschuh W, Zimmerlin B. Effect of grain size on friction and sliding wear of oxide ceramics [J]. Wear, 1993, 162-164(1): 269-279.
- [15] He J, Ice M, Lavernia E J. Synthesis and characterization of nanostructured $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr}$ [J]. Nanostruct. Mater. 1998, 10(8): 1271-1283.
- [16] Suryanarayana C. Mechanical alloying and milling [J]. Prog. Mater. Sci. 2001, 46(1-2): 1-184.
- [17] Koch C C, Whittenberger J D. Mechanical milling/alloying of intermetallics [J]. Intermetallics 1996, 4(5):339-355.

作者地址: 兰州市天水中路 18 号 730000

中国科学院兰州化学物理研究所

Tel: (0931) 4968284 E-mail: yyj2006lqz@163.com