

无毒防污涂层表面化学结构的研究*

田 军 薛群基

(中国科学院兰州化学物理研究所固体润滑开放研究实验室, 兰州 730000)

摘要 对几种含氟和有机硅氧烷的涂层进行了青岛、厦门 2 海域的浅海浸泡试验. 利用 FT-IR 反射红外和 X 光电子能谱对防污涂层的表面化学结构进行了表征, 得出涂层表面的有机硅氧烷是造成涂层具有良好防污性的根本原因. 聚四氟乙烯 (PTFE) 填料在涂层中的变化对防污性影响不大, 聚氨酯树脂涂层的防污性较差.

关键词 无毒防污涂层, 表面结构, 防污性, 浅海浸泡试验, FT-IR 反射, 红外分析, X 光电子能谱分析.

The Study on Surface Structure of Nontoxic Antifouling Coatings

Tian Jun Xue Qunji

(Laboratory of Solid Lubrication, Lanzhou Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000)

Abstract The coatings which contain fluorocarbon and silicone rubber were evaluated in two sea regions. The surface structure of coatings were investigated by FT-IR, XPS analyses. This study found that materials of polytetrafluoroethylene (PTFE) and rich silicone rubber on coating surface based on the low free energy so that barnacle settling on them was unable to attach permanently and could be removed by moving water. The silicone rubber on coating surface permitted only small amounts of fouling to attach, and very low adhesion of the fouling species was observed. The polyurethane coating has serious fouling. The wettability and surface structure of PTFE, and PTFE powder content in coatings are not effect in antifouling property.

Keywords nontoxic antifouling coating, surface structure, antifouling properties, FT-IR, XPS analyses.

海洋污损生物固着在船底会增加船底摩擦力, 使船速降低, 燃料消耗增加^[1]. 至今, 防污方法主要是用含铜、锡、汞、铅等毒料的防污漆, 利用成膜后的涂层慢慢地释放毒料, 使海洋附着生物中毒或致死, 而达到防污的目的. 但在防污漆的制造、施工过程中, 毒料对生态环境的污染以及对人类健康的危害, 如毒料吸入、皮肤红肿溃烂等急性或慢性反应, 有着不可忽视的威胁. 尤其有机锡化合物, 在防污漆中的大量使用和从涂层中的释放, 已引起了港湾附近海洋生物的骨骼畸变、遗传变种等^[2]; 同时, 造成了有机锡在牡蛎、沙丁鱼^[3]、蟹等一些可食性生物体内的积累, 而不能被烹调去除. 因此, 80 年代, 西方几个发达国家已通过立法来禁止使用含有机

锡的防污涂料^[4], 这样减弱或消除海生物附着的无毒防污涂层, 便成为一个引人注目的研究课题^[5-11].

本文考察了几种无毒防污涂层^[12-14]的表面结构, 探讨了聚合物材料表面结构对附着生物的影响.

1 实验

1.1 涂层材料制备及浅海挂板试验

商品用聚四氟乙烯 (polyte-

* 中国科学院军工项目

田军: 男, 34 岁, 理学博士, 副研究员

收稿日期: 1997-08-21

trafluroethylene, PTFE) 板以及各种表面处理的聚四氟乙烯板. 高温固化的聚偏氟乙烯和聚三氟氯乙烯-偏氟乙烯共聚物涂层. 以聚氨酯、环氧与有机硅橡胶共混改性树脂为基料^[15], 分别添加具有低表面能的 PTFE、石墨层间化合物^[6] (GIC)、氟化碳酸盐(MeCO₃) 等填料, 通过研磨制成涂料. 以 0.3– 0.5MPa 个氮气压, 将涂料喷涂于带有氯化橡胶防锈底漆的碳钢板上, 室温干燥, 膜厚 100μm 左右^[12–14].

试样置于铁制框架中, 框架分别垂直放于青岛、厦门海中. 定期观察、摄影.

1.2 涂层的表面分析

以 Nicolet 10DX 付里叶红外光谱仪测定涂层的反射红外谱, 结合 PHI 550 多功能电子能谱仪对涂层表面的原子相对浓度(归一化处理) 及化学价态分析(Mg 靶), 以期给出涂层表面的化学结构.

2 结果与讨论

PTFE 板经喷砂、水淬及 γ 射线辐照处理后, 表面粗糙度由 2μm 增至 6μm, 表面结晶态从 65% 减至 45%; 辐照使表面产生了一些亲水基团 CH、COOH 和使表面结晶度从 65% 增加到 75%. 不同的表面处理均引起了 PTFE 材料表面的轻微粗化, 不同的结晶度以及产生一些亲水基团, 使得其与水的润湿性发生了改变^[17].

表 1 为几种涂层表面的原子相对浓度. 聚氨酯含氟涂层表面氟、碳含量高, 而氮和氧的原子浓度较小. C1s 结合能谱中 292.4eV 表征 (CF₂—CF₂), 284.2eV 为碳氢化合物. 由于表面含辐照处理的 PTFE(表面有一些其它含氮的基团) 量的增加, 使 F1s 谱中 (CF₂—CF₂)_n (690.2eV) 峰宽化(图 1). 涂层的红外反射谱中 1182、1053、677、565cm⁻¹ 为氟树脂的振动吸收峰, 其余则为聚氨酯 NH 振动吸收峰. 从以上分析中看出, 聚氨酯含氟涂层表面主要以氟树脂和聚氨酯为主(图 2).

表 1 涂层表面的原子浓度 / %

材料	F	Si	C	O	N
聚氨酯+ PTFE 涂层	50.1	0	39.2	8.0	2.7
有机硅改性聚氨酯+ PTFE 涂层	16.5	13.9	43.6	22.0	4.0
有机硅改性聚氨酯+ 碳酸盐涂层	1.7	11.7	55.5	23.3	7.8
聚氨酯改性硅橡胶+ PTFE 涂层	1.1	22.9	51.3	24.2	0.5
环氧改性硅橡胶+ PTFE 涂层	0.7	23.8	51.2	23.8	0.5
环氧改性硅橡胶+ GIC 涂层	0.5	22.5	48.0	28.8	0.2

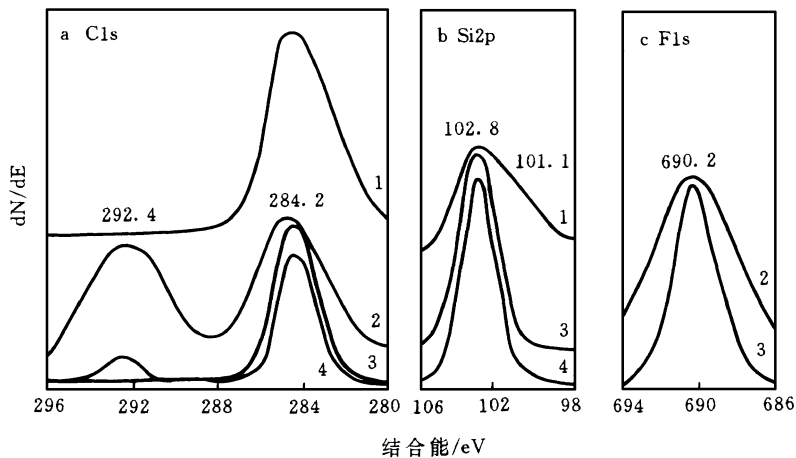


图 1 涂层表面的 ESCA 分析

1. 有机硅改性聚氨酯+ MeCO₃ 2. 聚氨酯+ PTFE 3. 有机硅改性聚氨酯+ PTFE 4. 环氧或聚氨酯改性有机硅涂层

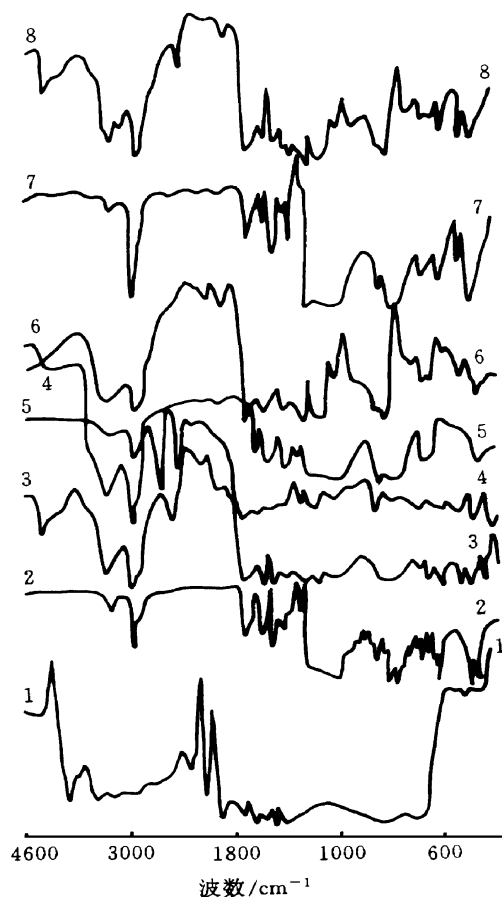


图2 材料的红外谱

1. PU + PTFE 涂层反射谱 2. 有机硅改性聚氨酯 + PTFE 涂料 3. 有机硅改性聚氨酯 + PTFE 涂层反射谱 4. 有机硅改性聚氨酯 + 碳酸盐涂层反射谱 5. 环氧改性有机硅涂料 6. 环氧改性有机硅涂层反射谱 7. 聚氨酯改性有机硅 + PTFE 涂料 8. 聚氨酯改性有机硅 + PTFE 涂层反射谱

有机硅改性聚氨酯涂层表面碳硅比大于 3, 氧硅比大于 1, 氮的原子浓度较聚氨酯含氟涂层的高. 有机硅改性聚氨酯含氟涂层表面含一定量的 F 元素; 有机硅改性聚氨酯含碳酸盐涂层表面则呈现较高的含碳量和含氮量. 两者涂层表面则由于 Si 含量接近, 故其表面的有机硅含量相同. 有机硅改性聚氨酯含 PTFE 涂层的氟原子浓度明显高于聚氨酯改性有机硅橡胶含氟涂层的氟原子浓度. 有机硅改性聚氨酯涂层表面 Si 的结合能都给出聚有机硅氧烷峰(102.8eV); 而含氟化碳酸盐的涂层则又

出现带端羟基的硅氧烷峰(101.1eV), 这主要是填料与有机硅橡胶中的交联剂作用而产生的. C1s 谱中含氟化碳酸盐的涂层为碳氢化合物峰; 含 PTFE 的涂层呈现出($\text{CF}_2\text{—CF}_2$). (C1s292.4eV, F1s690.2eV) 和碳氢化合物(图1). 红外光谱中涂料固化成涂层后, 有机硅改性聚氨酯含氟涂层表面呈现 —N=C=O 的非对称伸缩振动(2282cm^{-1})、有机硅振动峰(2058 、 1942 、 1097 、 1024 、 803cm^{-1})和含氟树脂. 有机硅改性聚氨酯含氟化碳酸盐涂层表面呈现出聚氨酯、碳酸盐(2515 、 875 、 713cm^{-1})和有机硅(1045 、 808cm^{-1})(图2). 这些结果表明有机硅改性聚氨酯树脂组成的涂层表面上, 以聚氨酯和聚四氟乙烯或氟化碳酸盐为主, 并有一定量的有机硅氧烷.

聚氨酯或环氧改性有机硅橡胶涂层中, 从表1看出, 填料的变化对表面的原子浓度影响不大. 涂层表面的碳硅比更倾向于 2:1, 硅氧比也更接近 1:1, 而表面的氟、氮含量较少. 涂层表面的结合能中看出, 这类涂层的 C1s 主要为碳氢化合物峰, Si 为有机硅氧烷峰. 涂层固化后, 相对于涂料来说, 红外光谱中有机硅氧烷峰(1944 、 1059 、 853cm^{-1})和环氧基(837cm^{-1})或 —N=C=O 非对称伸缩振动吸收峰增加. 从环氧改性有机硅橡胶涂层中看出, 填料变化时, 红外反射光谱变化不大. 1674 、 1526 、 1450cm^{-1} 等处的吸收峰则为环氧树脂中固化剂低分子量聚酰胺的酰胺振动. 因此, 这类涂层的表面主要是改性有机硅橡胶(图2).

从材料的防污效果来看^[18](表2), 对氟树脂的不同表面性能. 海洋生物的附着呈现迟钝的反映. 表面处理过的 PTFE 板和氟树脂涂层样品的防污效果与未处理 PTFE 板材料的结果相同, 材料上的藤壶附着较少绿藻和玻璃海鞘附着较多. 低的表面能可阻碍藤壶等在材料表面上的附着生长发育过程; 而喜光亮的绿藻、玻璃海鞘却很喜欢在乳白色含氟材料表面上附着生长. 涂层表面随 PTFE 含量减小, 玻璃海鞘的附着量下降. 聚氨酯含氟涂层, 表面

出现了一部分聚氨酯,其防污性较 PTFE 材料的差,藤壶附着增多.当涂层表面有一定的有机硅氧烷后,不论填料是否为 PTFE 还是涂层表面有聚氨酯,玻璃海鞘的附着减少.而涂层表面主要为有机硅氧烷时,绿藻的附着也随之下降.总之,材料的低表面能性质可阻

碍藤壶的附着发育过程,引起低的污损. PTFE 上绿藻和玻璃海鞘的附着程度大于聚有机硅氧烷材料上的.涂层表面的有机硅氧烷,一方面造成了涂层具有低表面能的性质;另一方面则由于聚有机硅氧烷材料表面的液膜,使绿藻、玻璃海鞘的附着也减少^[18].

表 2 材料的防污性

材料	浸海 60d 的防污性能
聚氨酯改性有机硅橡胶含氟涂层	少量藤壶
环氧改性有机硅橡胶含氟涂层	少量藤壶
环氧改性有机硅橡胶含 GIC 涂层	少量藤壶
聚四氟乙烯板	少量藤壶,海藻,玻璃海鞘(青岛)
γ 辐照聚四氟乙烯板	少量藤壶,海藻,玻璃海鞘(青岛)
喷砂聚四氟乙烯板	少量藤壶,海藻,玻璃海鞘(青岛)
有机硅改性聚氨酯含碳酸盐涂层	少量藤壶,大量海藻
有机硅改性聚氨酯含氟涂层	少量藤壶,玻璃海鞘(青岛);大量海藻
聚氨酯含氟涂层	少量玻璃海鞘(青岛);大量藤壶及海藻

3 结论

PTFE 材料并不能减小绿藻和玻璃海鞘的附着,其表面粗糙度、结晶度、化学基团的变化对防污性能影响较小;涂层表面的有机硅氧烷是造成其具有良好防污性的主要原因. PTFE 含量在涂层中的变化对防污性影响不大,这与树脂对填料表面的覆盖有直接的关系.聚氨酯树脂涂层的防污性较差.

参 考 文 献

1 黄宗国,蔡如星. 海洋污损生物及其防除(上册). 北京: 海洋出版社,1984: 20- 32

2 田军等. 新型的无公害海洋防污涂料. 环境科学, 1993, 14(5): 65

3 Alzieu C, Champ M A Ed. . Proceedings of Oceans 86. Marine Technology Society, Washington D. C.: 1986: 1130- 1134

4 Brady R F Jr,Griffith J R et al. . Nontoxic alternatives to antifouling paints. J. Coating Technology, 1987, 59 (755): 113

5 Lindner E. A low surface free energy approach in the control of marine biofouling. Biofouling, 1992, 6(2): 193

6 Callow M E et al. . The Influence of low surface energy materials on bioadhesion: A review. International Biode-

terioration & Biodegradation, 1995, 34(3- 4): 333

7 田军等. 海洋天然胶粘剂. 化学与粘合, 1996, (3): 167

8 Crisp D J et al. . Adhesion and substrate choice in mussels and barnacles. J. Colloid and Interface Sciences, 1985, 104(1): 40

9 Hiroynki Yamamoto et al. . Synthesis and adhesive studies of barnacle model proteins. Marine Chemistry, 1989, 26: 331

10 Krivis A F, Chiu C C O. Marine adhesives: amino acid content of *balanus eburneus* adhesive. Microchemical Journal, 1986, 34: 284

11 Griffith. J R. Epoxy resins containing fluorine. Chemtech, 1982, 12(5): 290

12 田军等. CN1097447A, 1993-07-15

13 田军等. CN1097446A, 1993-07-15

14 田军等. CN1097445A, 1993-07-15

15 田军等. 端羟基聚二甲硅氧烷改性环氧树脂. 材料研究学报, 1997, 11(2): 209

16 Tian J et al. . The synthesis and structure of FeCl₃-natural flake graphite intercalation compounds. Extended Abstracts and Program 21st Biennial Conference on Carbon. New York: 1993: 614

17 田军等. ⁶⁰Co 辐照对聚四氟乙烯表面润湿性的影响. 辐射研究与辐射工艺学报, 1994, 12(2): 91

18 田军等. 低表面能涂层材料降低海洋生物污损的研究. 环境科学, 1997, 18(2): 40