

二氧化钛纳米颗粒掺杂复合防污涂层的制备

贾凌杰, 高方方, 徐子强, 晏景新, 贾贤补, 袁舟*
(武警士官学校, 杭州 310023)

摘要: 将粒径约 20 nm 的二氧化钛纳米颗粒(TiO_2 NPs)和季铵盐掺杂到含氟丙烯酸树脂和羟基封端的聚二甲基硅氧烷(HTPMS)共聚物中, 制备形成复合涂层用于预防海洋生物污染。依据测试表明, 该涂层耐冲击性能及附着力等指标均达到相关要求。制备工艺通过添加 TiO_2 NPs 和季铵盐, 不仅使涂层易吸附硅油形成光滑液体注入多孔表面(SLIPS)有利于防止海洋生物附着, 而且对大肠杆菌抗菌率达到 100.0%, 该防污技术为海洋防污涂料应用提供了研究思路。

关键词: 涂层; TiO_2 ; 抗菌; 防污

中图分类号: TQ630.7 文献标志码: A 文章编号: 1007-9548(2025)08-0001-05

Preparation of A Composite Anti-pollution Coating Doped with TiO_2 NPs

JIA Ling-jie, GAO Fang-fang, XU Zi-qiang, YAN Jing-xin, JIA Xian-bu, YUAN Zhou*
(NCO, Academy of PAP, Hangzhou 310023, China)

Abstract: Titanium dioxide nanoparticles (TiO_2 NPs) with a particle size of about 20 nm and quaternary ammonium salts are doped into a copolymer of fluorinated acrylic resin and hydroxyl-terminated polydimethylsiloxane (HTPMS) to form a composite coating. Tests in accordance with relevant national standards show that the impact resistance and adhesion of the coating meet the qualified requirements. Adding TiO_2 NPs and quaternary ammonium salts not only makes the coating easily adsorb silicone oil to form a slippery liquid-infused porous surface (SLIPS), which is beneficial to prevent the adhesion of marine organisms, but also has an antibacterial rate of 100.0% against escherichia coli. This antifouling technology shows good application prospects.

Key words: coating; TiO_2 ; antibacterial; anti-pollution

0 引言

海洋是人类赖以生产生活的重要资源,但藻类、贝类及藤壶等海洋生物附着在船舶、海洋勘探设备等表面会加速金属腐蚀、增大航行阻力,导致设备性能下降,安全隐患增多等问题,严重影响人类生产活动^[1-2]。在设施表层涂覆涂料被验证为最切实有效且较为廉价的防止海洋污损的方法。而传统的防污涂料主要通过释放重金属离子或有毒化学物质来抑制或消除污损生

物,严重危害海洋环境^[3-4]。

通过人工构建具有粗糙特征表面的涂层并通过浸泡等方式注入硅油等液体制成注入表面型涂层(SLIPS)达到防污效果^[5-6]。ZEPING ZHANG 等^[7]使用丝网印刷蚀刻法在大尺寸 Ti-6Al-4V (TC_4)板的表面上制造蜂窝凹槽并注入润滑剂得到新型光滑液体注入多孔表面,可以有效抑制铜绿假单胞菌的黏附和增殖,阻止生物膜的形成,具有出色的防污性。YONGHAO XIU 等^[8]报道了以环氧树脂和羟基封端的聚二甲基硅氧烷聚合物为基底, TiO_2 NPs 为填料,构建并将不同黏度的硅油注入超疏水表面中形成 SLIPS。该 SLIPS 所展现的对曲杆菌和芽孢杆菌的抗菌率分别是 90.8% 和 93.6%。TONG Z 等^[9]以 ZIF-8 的多孔液体(PL)作为润滑剂注入有机硅聚氨酯基体,制备出的涂层拥有自补

收稿日期: 2025-04-30

作者简介: 贾凌杰(1993—),男,硕士,讲师,主要从事材料化学方面的研究工作。E-mail: fishfly80@163.com。

* 通信作者: 袁舟(1989—),男,硕士,副教授,主要从事材料应用方面的研究工作。E-mail: 841990900@qq.com。

充、自清洁、抗菌、抗藻和自愈合等特性。

本文选择丙烯酸树脂作为主要成膜物质,用 HTPMS 及氟硅氧烷对丙烯酸树脂进行改性,以降低表面自由能。选择 TiO_2 NPs 作为纳米填料,后将涂层浸泡入不同黏度的硅油制备出 SLIPS。整个制备过程环保高效,为 SLIPS 在海洋防污涂料领域的应用提供一些研究思路。

1 试验部分

1.1 试验原料及仪器

甲基丙烯酸甲酯 (MMA)、甲基丙烯酸丁酯 (BMC)、2-(全氟己基)乙基丙烯酸酯、苜基二甲基[2-[(1-氧代烯丙基)氧基]丙基]氯化铵、 TiO_2 NPs、丙烯酸羟乙酯、2,2'-偶氮二异丁腈 (AIBN)、正十八烷基硫醇、六亚甲基二异氰酸酯 (HDI)、二月桂酸二丁基锡 (DY-12)、HTPMS。以上原料均购自上海阿拉丁生化科技股份有限公司,未进行任何进一步处理。

Nicolet iS20 傅里叶红外光谱仪,赛默飞世尔科技公司;SCD200 自动接触角测定仪,佛山市华世通精密仪器有限公司;Sigma 300 扫描电子显微镜,德国卡尔·蔡司股份公司;QCJ-II 涂层耐冲击试验装置,北京中交工程仪器研究所;PosiTector[®]AT 拉拔式附着力测试仪,上海睿德涂装科技有限公司;JY-90-BS 盐雾腐蚀试验箱,上海巨怡环境试验设备有限公司;GDJS-100D 高低温交变湿热试验箱,北京中科环试仪器有限公司;DF-101S 集热式恒温加热磁力搅拌器,上海力辰邦西仪器科技有限公司;ME204E/02 电子天平,梅特勒-托利多仪器有限公司;DHG-9240A 鼓风干燥箱,上海一恒科学仪器有限公司。

1.2 涂层制备

准确称取一定量的 MMA、BMC、2-(全氟己基)乙基丙烯酸酯、苜基二甲基[2-[(1-氧代烯丙基)氧基]丙基]氯化铵和丙烯酸羟乙酯,依次加入到三口烧瓶中。在水浴中搅拌混合并加热至 $60\text{ }^\circ\text{C}$,转速控制在 $1\ 500\ \text{r/min}$ 左右,此过程需全程通入氮气。待温度达到 $60\text{ }^\circ\text{C}$ 后,加入一定含量 AIBN 和正十八烷基硫醇(加热溶解)的乙腈溶液。反应 4 h 后,补加一定含量的 AIBN 乙腈溶液。2 h 后,滴加 HDI、DY-12 和 HTPMS 及不同质量分数的在无水乙醇中分散 24 h 的 TiO_2 NPs 浑浊液。匀速搅拌 1 h,转速控制在 $2\ 000\ \text{r/min}$ 左右。将其加入喷枪中,喷涂到基底上,得到样品。自然风干后放置于 $2\ 000\ \text{cst}$ 甲基硅油中浸泡 24 h 后擦干即得样品。合成的 MMA 与 BMC 不同比例涂层,分别命名为 0.5-Mc (1:0.5)、1-Mc (1:1)、2-Mc (1:2)、2.5-Mc (1:2.5)、3-Mc (1:3)、4-Mc (1:4)。混合了不同含量 TiO_2 NPs 的涂层,分别命名为 0.5% T-Mc、1.0% T-

Mc、1.5% T-Mc、2% T-Mc、4% T-Mc。

1.3 样板的制备及检测方法和标准

试验所有样板的制备执行 HG/T 4755—2014 标准中规定的制备方法,全项性能检测执行该标准产品性能技术要求。

1.4 性能检测

试验样品均按照 HG/T 4755—2014、GB/T 1768—2006 等标准中规定的测试方法进行测试,并遵循该标准中的检测指标标定结果。

2 结果分析

2.1 树脂的研究

HDI 作为涂层的交联剂及固化剂,其用量大小影响涂层的机械性能。通过调整 HDI 和催化剂 DY-12 的质量分数可调节有机硅与丙烯酸树脂的交联密度。试验结果显示 HDI 质量分数约为 2.7%,DY-12 质量分数约为 0.1% 时交联密度适中,其柔韧性、耐冲击性等各项指标均符合 HG/T 4755—2014 标准规定。此外,引发剂 AIBN 及链转移剂正十八烷基硫醇含量过低无法共聚,过高则使涂层混浊发白。AIBN 及正十八烷基硫醇质量分数为 0.1%~0.2%,涂层共聚效果最佳。而丙烯酸酯与 HTPMS 共聚时,HTPMS 用量过多会导致涂层玻璃化、柔韧性较差,以及发脆、开裂等问题。过少涂层则无法体现 HTPMS 的低表面能特性,试验证明 HTPMS 质量分数为 10%~20% 效果最佳。

丙烯酸树脂自身具备良好的耐冲击性及附着力,但质地较脆、柔韧性差,试验中 TiO_2 NPs 的引入(孔隙填充效应)及与 HTPMS 的共聚(分子链交联)也会降低涂层的耐冲击性和柔韧性。考虑到该涂层的主要应用场景为船身表面,因此需添加柔性树脂 BMC 以提高其柔韧性。结合耐冲击试验、附着力测试试验测定不同配方样品,选择出配方最佳的涂层。随着涂层中 BMC 含量的增加,涂层的附着力呈现先增大后减小的趋势。当 MMA:BMC=1:3 时,该涂层的附着力最大为 $4.02\ \text{MPa}$ (图 1a)。落锤试验表征不同配方涂层的耐冲击性,当 BMC 含量较少时,涂层较脆,重球落下时会造成涂层破裂,而 BMC 含量较高时,涂层较软,重球落下会造成凹陷。2-Mc 涂层最高可以承受 $48.3\ \text{cm}$ 高落下的重球冲击(图 1b)。考虑到这种树脂预期应用于船舶涂层,附着力表现需更加突出。因此根据表征结果,3-Mc (1:3)涂层的综合机械性能最佳。不同配方的涂层接触角变化较小,平均接触角为 92° ,表明该涂层表面既不亲水也不疏水(图 1c、d)。由于特殊的表面性质能够降低海洋生物黏附的可能性,并且不会因为吸水溶胀导致机械性能下降,因此能够长效发挥抗污能力。该 3-Mc 涂层遵循的检测指标及结果如表 1 所列。

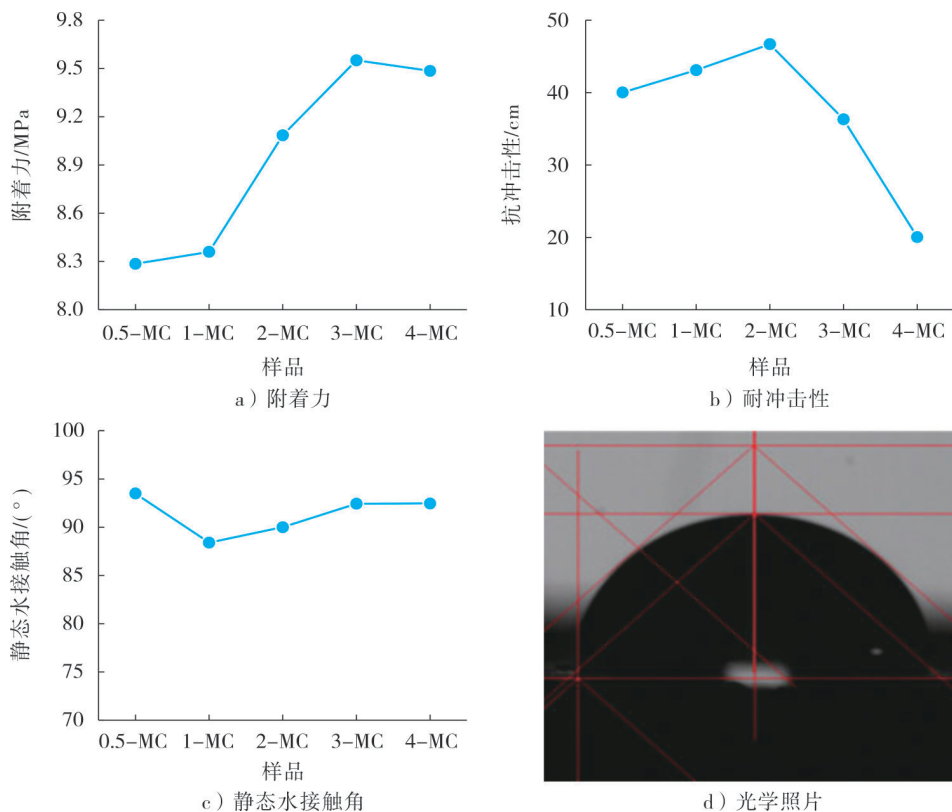


图1 性能测试结果

表1 检测指标及检测结果

项目	检测依据	检测指标	检测结果
厚度/ μm	GB/T 1345.2—2008		75
耐冲击性/cm	GB/T 1732—1979	50	48.3
附着力(拉开法)/MPa	GB/T 1768—2006	≥ 5	9.6
耐酸性(50 g/L H_2SO_4)	GB/T 9274—1988	240 h 无异常	240 h 无异常
耐碱性(50 g/L NaOH)	JG/T 25—1999	240 h 无异常	240 h 无异常
耐湿热性(3 000 h)	GB/T 1771—2007	不起泡、不生锈、不脱落	3 000 h 无异常
耐盐雾性(3 000 h)	GB/T 1865—2009	不起泡、不生锈、不脱落	3 000 h 无异常
耐水性(240 h)	GB/T 1733—1993	不起泡、不生锈、不脱落	3 000 h 无异常
耐盐水性(50 g/L NaCl)	GB/T 10834—2008	240 h 无异常	240 h 无异常

通过涂层的耐酸、耐碱、耐湿热、耐盐雾、耐盐、耐水试验验证该涂层具有较高稳定性,能够适应严苛的反应条件。

此外,通过扫描电子显微镜(SEM)测试,对微观条件下的涂层制备进行了进一步研究。如图 2a、b 所示,涂层表面呈现出相对光滑的外观,因应力变化产生了细纹。引入少量的 TiO_2 NPs 填充了丙烯酸树脂中的间隙,使表面更加光滑均匀。SEM 图像结果表明, TiO_2 NPs 被成功引入,发生了极少数的团聚现象,这得益于 TiO_2 NPs 在无水乙醇中分散相对均匀,且形成了 Ti—

O—H 键,使得 TiO_2 NPs 相对分散。因此, TiO_2 NPs 的引入未对涂层表面产生显著影响。

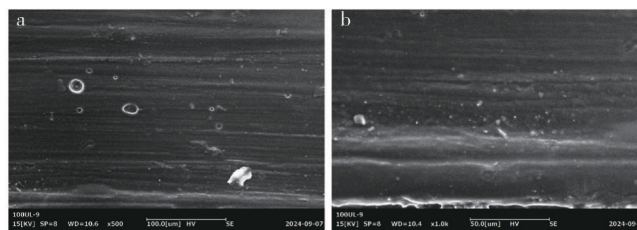


图2 3-Mc 涂层 500 倍(a)和 1 000 倍(b)SEM 图像

为进一步证实 HTPMS-丙烯酸树脂涂层制备过程的有效性,利用傅里叶变换红外对 3-Mc 涂层进行测试,如图 3 所示,整体峰型呈现丙烯酸树脂的特征,1 724 cm^{-1} 是丙烯酸树脂的特征峰,1 340 cm^{-1} 和 1 450 cm^{-1} 附近难以分辨的峰也属于丙烯酸树脂中 C—C、C—H 化学键的振动峰^[10-12]。795、1 016、1 061、1 258 和 2 961 cm^{-1} 处的峰对应于硅氧烷中 Si—O—C 键的振动^[13-15]。Si—O—C 键的出现证明丙烯酸树脂与 HTPMS 的酯化反应有效进行。因此,红外结果表明 HTPMS 与丙烯酸共聚效果较好,使用以上制备方法可成功制备出该结构复合涂层。

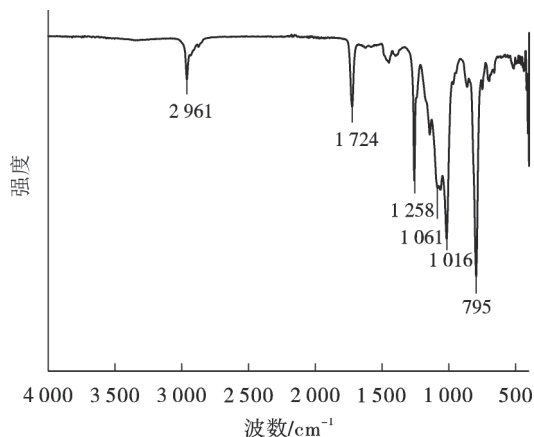


图 3 3-Mc 涂层的漫反射红外傅里叶变换光谱图像

2.2 抗菌性研究

由于传统的防污涂料主要通过释放重金属离子或有毒化学物质来抑制或消除污损生物。这类涂料的滥用导致了严重的环境污染问题,损害了海中生物及人类自身健康,因此逐渐被其他种类涂层取代^[16-17]。而小

分子抗菌剂季铵盐类物质因其正电特性,可以吸附于细菌表面,破坏细菌的细胞膜等结构,从而达到抗菌的目的。本文选择苄基二甲基[2-[(1-氧代烯丙基)氧基]丙基]氯化铵与 HTPMS-丙烯酸树脂共聚,即使在复杂的海洋环境中也可以保证长效抗菌。为了验证涂层的抗菌性能,选用大肠杆菌(革兰氏阴性菌)作为测试菌株。作为对比,制备了空白样品。试验严格按照 GB/T 21866—2008 要求进行,抗菌率计算公式为 $R=(B-C)/B \times 100\%$,式中, R 为抗菌率, B 为空白对照样板 24 h 后平均回收菌数, C 为抗菌涂料样板 24 h 后平均回收菌数。

经过连续 5 d 测试发现,当季铵盐质量分数大于 6%,涂层对大肠杆菌表现出优异的抗菌效果,抗菌率达 100%。这归因于季铵盐结构中带正电的氮原子和长链烷基的存在。季铵盐掺入共聚物基体中,确保了所得复合涂层的结构完整性和抗菌效果。因此考虑成本选取 6%的季铵盐进行共聚,随着 TiO_2 NPs 的增加,抗菌测试中每个培养皿上的菌落数量变化如图 4 所示。这些照片表明,该复合涂层对大肠杆菌表现出优异的抗菌效果。抗菌率的计算结果进一步证实了这一发现。当 TiO_2 NPs 含量小于 1.5%时,涂层对大肠杆菌的杀菌率为 100%。当涂层中 TiO_2 NPs 的质量分数增加到 2%以上时,出现了少量大肠杆菌,这是由于 TiO_2 NPs 自身的团聚现象加剧,导致大肠杆菌可以在 TiO_2 NPs 表面生长。抗菌测试的试验结果表明,本研究制备的涂层在添加季铵盐后展现出对大肠杆菌优异的抗菌效果。为了优化抗菌性能以及保证涂层机械性能不受影响,复合防污涂料配方中 TiO_2 NPs 的质量分数约为 1.5%,季铵盐质量分数约为 6%。

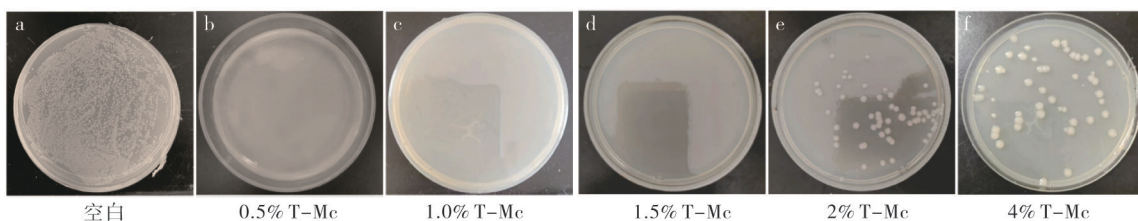


图 4 5 d 抗菌测试结果

3 结语

本研究通过在 HTPMS-丙烯酸树脂复合涂层中掺杂 TiO_2 NPs 以吸附硅油形成 SLIPS, 以实现对该涂层机械性能及抗菌性能的提升。结果表明,该涂层在耐冲击性能、附着力强度、抗盐雾腐蚀等方面均表现优异。此外,通过共聚小分子季铵盐抗菌剂实现该涂层的长效抗菌作用。试验表明在 5 d 内对大肠杆菌表现出 100%的抗菌效果。该涂料制备采用一锅法,制备方法

简易,且原料价格较低,这些优势使其有望应用于船舶等设备的高效海洋防污涂层,但仍需要之后进一步地探索。因此,本研究为未来抗菌防污复合涂层的开发提供了研究思路和参考。

参考文献:

- [1] L D CHAMBERS, K R STOKES, F C WALSH, et al. Modern approaches to marine antifouling coatings[J]. Surface and

- Coatings Technology,2006,201(6):3642-3652.
- [2] 谷金,李兰,谷亚新,等.水性丙烯酸快干防腐涂料的制备[J].现代涂料与涂装,2025,28(3):14-20.
- [3] ARUN SASIDHARANPILLAI, YOUNKI LEE, SEUNGHYUP LE. Design of stable liquid infused surfaces: Influence of oil viscosity on stability [J].Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects,2022,646:128923.
- [4] 王晓,俞建,李钦哲,等.船舶涂料研究进展[J].现代涂料与涂装,2024,27(6):31-35.
- [5] V K TRUONG, H K WEBB, E FADEEVA, et al.Air-directed attachment of coccoid bacteria to the surface of superhydrophobic lotus-like titanium[J].Biofouling,2012,28(6):539-550.
- [6] TAKSING WONG, SUNGHOON KANG, SINDY K Y TANG, et al.Bioinspired self-repairing slippery surfaces with pressure-stable omniphobicity[J].Nature,2011,477(7365):443-447.
- [7] ZEPING ZHANG, YUN BAI, RIZHENG HAN R, et al.Improving antifouling functions of titanium alloys by robust slippery liquid-infused porous surfaces with tailored multi-scale structures[J].Chemical Engineering Journal, 2023, 478: 147342.
- [8] YONGHAO XIU, LINGBO ZHU, DENNIS W HESS, et al. Relationship between Work of Adhesion and Contact Angle Hysteresis on Superhydrophobic Surfaces [J].The Journal of Physical Chemistry C,2008,112(30):11403-11407.
- [9] TONG Z, GAO F, CHEN S, et al.Slippery porous-liquid-infused porous surface (SPIPS) with on-demand responsive switching between “defensive” and “offensive” antifouling modes[J].Advanced Materials,2024,36(9):2308972.
- [10] LI F, HU Y, FENG X, et al.Environmentally friendly SLIPS coating based on flexible sponge: A novel approach to antifouling for ships[J].Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects,2024,695:134218.
- [11] ZHANG Z, CHEN R, LI X, et al.Super-hydrophobic and photo-thermal anti-icing coatings comprising small-quantity tungsten carbide with liquid repellency, self-cleaning and anti-fouling properties [J].Journal of Materials Science & Technology,2024.
- [12] LI S, ZHAO F, BAI Y, et al. Slippery liquid-infused microphase separation surface enables highly robust anti-fouling, anti-corrosion, anti-icing and anti-scaling coating on diverse substrates[J].Chemical Engineering Journal,2022,431: 133945.
- [13] ZHANG Y, GE T, LI Y, et al. Anti-fouling and anti-biofilm performance of self-polishing waterborne polyurethane with gemini quaternary ammonium salts[J].Polymers,2023,15(2):317.
- [14] HOLBERG S, LOSADA R, BLAIKIE F H, et al. Hydrophilic silicone coatings as fouling release: Simple synthesis, comparison to commercial, marine coatings and application on fresh water-cooled heat exchangers[J].Materials Today Communications,2020,22:100750.
- [15] YANG H, QIN L, WANG F, et al. A facile method to fabricate the durable and self-protective coating for marine applications [J].Surface and Coatings Technology,2023,452: 129124.
- [16] CASTRO Í B, MACHADO F B, DE SOUSA G T, et al. How protected are marine protected areas: A case study of tributyltin in Latin America [J].Journal of Environmental Management,2021,278:111543.
- [17] HE X, CAO P, TIAN F, et al. Autoclaving-induced in-situ grown hierarchical structures for construction of superhydrophobic surfaces: A new route to fabricate antifouling coatings[J].Surface and Coatings Technology,2019,357:180-188.

《现代涂料与涂装》征订启事

《现代涂料与涂装》期刊是由中昊北方涂料工业研究设计院有限公司主办的全国性科技期刊,国内外公开发行,国际连续出版物号:ISSN 1007-9548,国内统一连续出版物号:CN 62-1135/TQ;本刊是中国学术期刊综合评价数据库来源期刊;《中国学术期刊(光盘版)》《中国期刊网》《万方数字化期刊群》《维普资讯》全文收录期刊;美国《化学文摘》(CA)收录期刊。突出实用性与理论性相结合的报道理念,侧重于企事业单位的研究成果传播,为实际生产遇到的问题提供参考和解决方案。本刊为月刊,每月20日出版,大16开本,彩版印刷,每期定价15.00元。

请根据您的方便,选择以下方式订阅:

- 1.通过当地邮局订阅,国内邮发代号54-65,全年180元。
- 2.直接向本刊编辑部订阅,纸质版全年282元(含邮费),电子版全年120元。

汇款信息:

单位名称:中昊北方涂料工业研究设计院有限公司
 开户行:中国建设银行股份有限公司兰州拱星墩支行
 账号:6200 1360 0190 5150 0638



编辑部订阅二维码