

低表面能防污涂料防污机理探讨

马英华¹, 宋振伟¹, 何遥², 邢维升¹, 谷美邦¹

(1. 海军驻大连426厂军事代表室, 辽宁大连 116005; 2. 海军装备部装备采购中心, 北京 100071)

摘要: 从内因和外因两方面对海洋生物的黏附机理、低表面能防污涂料的防污机理以及影响防污效果的因素进行探讨, 对低表面能防污涂料的研制具有一定的指导意义。

关键词: 低表面能; 防污涂料; 防污机理; 影响因素

中图分类号: TQ 630.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1009-1696(2013)05-0015-04

0 引言

海洋生物附着在舰船外壳, 会增加航行阻力和燃油消耗; 附着于海洋科研设备上, 会影响设备采集数据以及正常运行等。防污涂料用于防止海洋生物在船舶外壳的附着和生长。随着人类环保意识的增强, 砷、镉、铅、汞等有毒物质已被大多数国家禁用, 从保护环境的角度出发, 无毒易脱落型防污涂料无疑是非常有发展前景的。目前, 新型无毒防污涂料的开发研制主要采取以下几种途径: (1) 降低涂料表面的自由能; (2) 采用生物化学方法; (3) 利用涂层的自抛光机理; (4) 改变涂层表面的物理化学性能。其中, 通过降低涂料表面能而得到的低表面能防污涂料以其独特的防污性能, 受到人们的广泛关注^[1-3]。

本文主要对低表面能防污涂料的防污机理以及影响防污效果的因素进行探讨, 以对低表面能防污涂料的研制提供一些参考。

1 低表面能防污涂料的防污机理探讨

1.1 表面能/表面力

表面能为恒温恒压下, 形成单位新表面所需要的最大功。固体晶体中, 每个质点周围都存在着一个

力场, 在晶体内部, 质点力场是对称的。但在固体表面, 质点排列的周期重复性中断, 使处于表面边界上的质点力场对称性破坏, 表现出剩余的键力, 称之为固体表面力^[4]。

表面力包含范德华力(分子引力)和化学力。范德华力是固体表面产生物理吸附或气体凝聚的原因。一般指固体表面与被吸附质点之间的相互作用力。化学力的本质是静电力, 当固体利用表面质点的饱和价键将吸附物吸附到表面之后, 吸附物和吸附剂分子之间发生电子转移产生化学力, 其实质是形成了表面化合物。

1.2 生物附着机理

海洋生物种类繁多, 其在船体表面上附着并分泌出一种黏液, 这种黏液对基体表面润湿, 并在其上分散, 通过毛细管作用渗透到基体的空隙中, 这种黏液与基体表面发生分子与离子的黏结并形成一种界面。

生物分泌的黏液中常常包含一些胶核。胶核常具有晶体结构, 它很容易从溶液中选择性地吸附某种组成与之相似的离子而使胶核带电, 因此, 胶核实际上应包括固体微粒表层的带电离子。胶核表层带电荷后, 留在溶液中的反离子(即与被胶核吸附的离子带相反电荷的离子)因离子静电作用而围绕于胶核周围, 但离子本身的热运动又使一部分反离子扩散到较远的介质中。可见, 一些紧紧地围绕于胶核近

[收稿日期] 2013-01-22

[作者简介] 马英华, 男, 工程师。

旁的反离子与被吸附于胶核表层的离子组成紧密层,而其余的反离子则组成扩散层,紧密层和扩散层形成扩散双电层。胶核与紧密层组成胶粒,而胶粒与扩散层中的反离子组成胶团,这样可以增强生物的吸附作用^[5]。

1.3 低表面能防污涂料的防污机理

海洋中船体与海水接触为固液接触,船体表面层的分子和内部体相中的分子(原子)所处的力场不同,因而受力情况也不同。固相内部分子(原子)所受力场是球对称的,合力为零。固相表面层分子(原子)处于空间不对称力场中,液相分子对其作用力较小,分子(原子)受到指向固相内部的拉力,如图1所示,总是企图向固相内部移动,缩小表面积。这种自发的向内拉力是产生表面张力的原因。因此,要扩大表面积,需要环境对系统做功。体系表面积增大必然要增加能量,根据能量最低原理,这种体系是不稳定体系。为了维持体系的稳定状态,体系表面积要取可能的最小值,因此液滴总是取球形最稳定。但是固体表面分子(原子)移动困难,只能靠吸附来降低表面能,这是低表面能防污涂料防污机理的核心所在,所以固体表面能越低,附着力越小,同时固体表面液体的接触角也就越大,液体润湿固体表面的难度越大。这就不利于海洋生物分泌黏液的润湿,不利于海生物在低表面能涂料上面附着,即使附着也不牢固,在水流或其他外力作用下很容易脱落。低表面能防污涂料是基于涂料表面的物理作用,不存在毒性物质的释放损耗问题,能起到长期防污的作用^[6]。

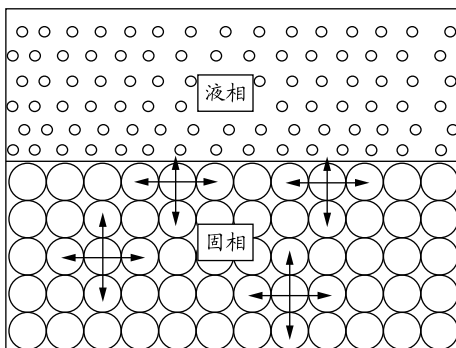


图1 物体内部和表面分子受力示意图

Figure 1 The mechanics schematic diagram of the object interior and surface molecular

通过实验测得一些聚合物的相对附着力、弹性

模量和表面能,如表1所示。绘制相对附着力与表面能关系曲线(图2)可以发现,相对附着力与表面能成线性关系,回归相关系数 R^2 大于0.9。由此可知,一定范围内表面能越低,物体附着力越低。这与理论分析相符合,使理论分析得到很好地验证。

表1 某些聚合物的性能参数

Table 1 The performance parameters of some polymer

聚合物	相对附着力	表面能/($\text{mJ} \cdot \text{m}^{-2}$)	弹性模量 E/GPa
聚四氟乙烯	16	18.6	0.5
聚二甲基硅氧烷	6	23	0.002
聚偏氟乙烯	18	25	1.2
聚乙烯	30	33.7	2.1
聚苯乙烯	40	40	2.9
聚甲基丙烯酸甲酯	48	41.2	2.8
尼龙66	52	45.9	3.1

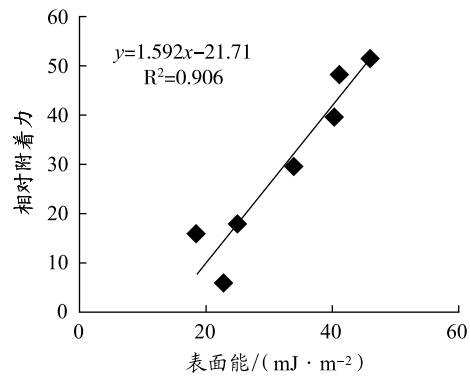


图2 相对附着力与表面能关系曲线

Figure 2 The relationship curve of relative adhesion force and the surface energy

2 低表面能防污涂料防污性能的影响因素

低表面能防污涂料的防污性能不仅受内因(物体本身成分、性质等)影响,还受外因(温度等)影响。

(1) 涂料组成

不同物质分子间作用力不同,对表面分子的影响也不同。不同固体表面张力的差异主要是由于不同分子间作用力不同。一般情况下,非极性材料表面张力较小,极性材料表面张力较大,熔融盐和熔融金属(离子键、金属键)表面张力很高。

(2) 涂料力学参数

涂层的弹性模量是与表面能同样重要的参数。根据相对附着力与弹性模量关系曲线(图3)可知:

随着弹性模量的增大,物体相对附着力增大。海洋生物附着于船体涂料上,剥离它们需做的功等于附着能加涂料变形能。因为绝对刚体不存在,分离任何两个黏结在一起的物体时,其中一个物体必然会发生变形。分离涂料与污损物时,涂料变形能是污损物与涂料分离的重要影响因素。涂料的弹性模量小,剥离需做的功就小,并且弹性模量影响污损物从涂层上脱落的机理。弹性模量低,附着物脱落倾向于剥离方式,如有机硅弹性体涂料,这种方式脱落需要的外力较小。而弹性模量高,附着物脱落则倾向于剪切方式,如氟碳树脂涂料。剥离脱落比剪切脱落需要的能量要小^[7-11]。

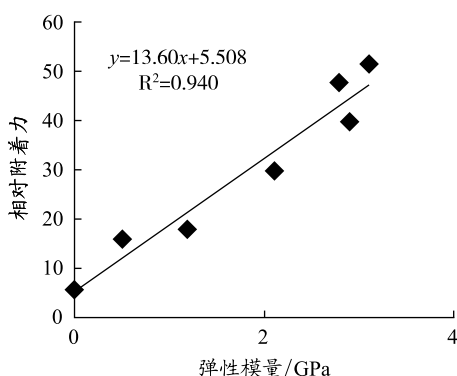


图3 相对附着力与弹性模量关系曲线

Figure 3 The relationship curve of relative adhesion force and the elasticity modulus

(3) 表面光滑性

固体表面粗糙不平,其表面积必然增大。相比于表面光滑的固体,其表面能相对较大。则粗糙固体表面吸附能力相比光滑固体表面吸附力较强。海洋生物与被附着物表面的机械咬合也是由于粗糙固体表面上高低不平引起的。

(4) 表面分子流动性

表面的分子运动可能产生瞬时的缝隙,从而造成海洋生物黏液的渗透,并且黏液渗透排挤海水,使黏液与船体紧紧接触,造成海水-船体界面被黏液-船体界面代替。加上海水压力作用,使吸附更加牢固。所以应设法在船体表面形成紧密排列的、固定的官能团,从而阻止黏液的入侵及随之而来的分子重排。

(5) 温度对表面张力的影响

表面张力一般随温度升高而降低。温度升高,物质体积膨胀,分子间距增大,分子间相互作用力减弱。液体表面张力受温度影响较大,近似呈线性下降。当液体物质趋于临界温度时,其性质与饱和蒸汽性质趋于一致,气液界面消失,液体表面张力趋于零。

3 结语

环境友好型防污涂料是未来防污涂料发展的方向,我国在低表面能防污涂料的研发方面与国外有着较大的差距,如何快速缩短这一差距是我们面临的一项艰巨任务。本文对固相物体表面层分子受力特性、生物附着机理和影响低表面能防污涂料防污效果的因素进行探讨,并且结合实验参数探讨低表面能防污涂料的防污机理。

为了防止海洋生物附着,研制低表面能防污涂料时,应考虑使涂层表面能尽可能低,弹性模量尽量低,致密性高及表面光滑等因素。

参考文献

- 1 王华进,王贤明,等.海洋防污涂料的发展[J].涂料工业,2003(03):35-38.
- 2 边蕴静.低表面能防污涂料的最新进展[J].化工新材料,2000,28(11):9-12.
- 3 桂泰江,王科.低表面能海洋防污涂料的现状和发展趋势[J].现代涂料与涂装,2010,13(11):32-35.
- 4 王晖,顾幅华.固体的表面能及其亲水/疏水性[J].化学通报,2009(12):1091-1096.
- 5 田军,辜志俊,等.低表面能材料上海洋生物附着的研究[J].涂料工业,1998(01):11-14.
- 6 魏志钢,张红星,李前树.二氧化钛(TiO₂)表面能的理论研究[J].高等学校化学学报,2008,29(04):824-826.
- 7 Manoj K. Chaudhury. The Influence of Elastic Modulus and Thickness on the Release of the Soft-Fouling Green Alga Ulvalinza (Syn. Enteromorpha linza) from Poly(dimethylsiloxane)(PDMS) Model Networks[J]. Biofouling, 2005, 21(91):41-48.
- 8 Soren Kii. Estimation of Polishing and Leaching Behavior of Antifouling Paints Using Mathematical Modeling: a Literature Review[J]. Biofouling, 2003, 19(Supplement):37.
- 9 边蕴静.低表面能防污涂料的防污特性理论分析[J].中国涂料,

工艺·设备

无溶剂环氧涂料 在油气管道内涂层中的应用

沈 远, 刘京雷, 侯 峰

(化学工程联合国家重点实验室, 华东理工大学机械与动力工程学院, 上海 200237)

摘 要 :传统管道内用涂料常采用溶剂型环氧涂料,在管道内防腐与降低摩擦阻力等方面起重
要作用,但溶剂型涂料存在一定弊端,如有机溶剂挥发造成的环境污染、火灾隐患、涂层质量下降等。
开发了新型无溶剂环氧涂料,涂层的性能优异,较小的粗糙度,较低的表面能,在油气运输过程中有
积极的减阻增输效果。

关键词 :无溶剂环氧涂料 ;油气管道 ;内用涂料 ;减阻

中图分类号 :TQ 630.7 **文献标识码** :A **文章编号** :1009-1696(2013)05-0018-04

0 引言

油气管道内涂层始于 20 世纪 50 年代的美国,起
初仅用于防腐,后来发现内涂管道有减阻增输的作
用。1958 年,美国田纳西天然气管线公司首次进行
了典型的 Refugio 天然气管道内涂层试验,试验结果
证明:管道内涂层输送效率提高 6%。此后,欧美国
家逐渐认识到管道内涂层减阻的优越性,新管线大

多采用内涂层技术,也制定了一系列的标准。如美国
石油协会制定的 API RP5L2《输气管道内涂层的推荐
准则》;英国 CM1,CM2 等。

我国对管道内涂层的研究已有 30 多年,在 2002
年“西气东输”工程中^[1]开始工业化应用。“西气东
输”工程所采用的内涂涂料 AW-01 由中国石油集团
公司塘沽工程技术研究院主持开发,取得了良好的
效果,随后,陕京二线也采用了内减阻涂层涂覆工

[收稿日期] 2013-03-20

2000(05):36-39.

10 Robert F Brady. Mechanical Factors Favoring Release from Fouling
Release Coatings[J]. Biofouling, 2000(01-03):73-81.

11 Yujie Sun. Surface Elastic Modulus of Barnacle Adhesive and Release
Characteristics from Silicone Surfaces[J]. Biofouling, 2004, 20
(06):279-289.

Discussing about Antifouling Mechanism of Antifouling Coatings with Low Surface Energy

Ma Yinghua¹, Song Zhenwei¹, He Yao², Xing Weisheng¹, Gu Meibang¹

(1. Navy Military Representatives Room in Dalian 426 Factory, Liaoning, Dalian, 116005, China ; 2. Equipment
Purchasing Department of Equipment Department of the Navy, Beijing, 100071, China)

Abstract :The adhesion mechanism of marine organisms, antifouling mechanism of antifouling coatings with low
surface energy and factors that affect the antifouling effect were discussed from internal and external causes. It has
some guiding significance for the development of antifouling coatings with low surface energy.

Key Words :low surface energy ;antifouling coatings ;antifouling mechanism ;influencing factor