

引用:葛健,韩钰,李鑫,等. 含氟两性离子侧链改性有机硅防污涂层的制备及性能[J]. 聊城大学学报(自然科学版), 2025, 38(5):725-735.

Citation:GE Jian, HAN Yu, LI Xin, ZHOU Wengong, LI Wei, LI Mei, ZHANG Yunqiang. Preparation and performance of fluorinated zwitterionic side-chain modified silicone antifouling coating[J]. Journal of Liaocheng University (Natural Science Edition), 2025, 38(5):725-735.

文章编号 1672-6634(2025)05-0725-11

DOI 10.19728/j.issn1672-6634.2024120009

含氟两性离子侧链改性有机硅防污涂层的制备及性能

葛健¹, 韩钰², 李鑫¹, 周文功¹, 李伟², 李梅¹, 张云强¹

(1. 齐鲁工业大学 材料科学与工程学部, 山东 济南 250353; 2. 山东海丽管道科技有限公司, 山东 济南 250408)

摘要 以甲基丙烯酸 2-(二甲氨基)乙酯(DEM)、甲基丙烯酸十二氟庚酯(DFMA)和 3-巯基-1,2-丙二醇为原料,通过自由基聚合合成了含氟羟基化两性离子前驱体,并通过羟基和异氰酸酯基团的加成聚合将其引入有机硅聚氨酯体系。两性离子是在 1,3-丙烷磺酸内酯(1,3-PS)的作用下形成的。通过核磁共振谱和傅里叶红外光谱对其结构进行表征,通过水接触角、拉伸测试、溶胀测试、黏附力测试、抗菌和抗藻类测试等手段,研究了两性离子前驱体引入 DFMA 和 1,3-PS 磺化对于涂层防污效果的影响。实验结果表明,加入 DFMA 并磺化后涂层的拉伸强度提升至 8.7 MPa,水接触角升至 100.5°,其对大肠杆菌和金色葡萄球菌的抑菌率提升至(95.53 ± 3.85)%和(91.60 ± 1.82)%,含氟涂层降低了涂层的表面能,提高了涂层的防污性能。

关键词 高机械强度;低表面能;防污;有机硅涂层;含氟两性离子聚合物

中图分类号 TB306

文献标志码 A

开放科学(资源服务)标识码(OSID)



Preparation and performance of fluorinated zwitterionic side-chain modified silicone antifouling coating

GE Jian¹, HAN Yu², LI Xin¹, ZHOU Wengong¹,
LI Wei², LI Mei¹, ZHANG Yunqiang¹

(1. School of Materials Science and Engineering, Qilu University of Technology, Jinan 250353, China;

2. Shandong Haili Pipe Technology Co., Ltd, Jinan 250408, China)

Abstract Fluorohydroxylated zwitterionic precursors were synthesized by free radical polymerisation using 2-(dimethylamino)ethyl methacrylate (DEM), dodecylheptyl methacrylate (DFMA) and 3-mercapto-1,2-propanediol as raw materials. The precursors were introduced into the organosilicon polyurethane system by addition polymerization of hydroxyl and isocyanate groups. Zwitterionic ions are obtained through sulfonation of 1,3-propanesulfonolactone (1,3-PS). The chemical structure of zwitterionic precursors on the antifouling effect of the coating were investigated by nuclear magnetic resonance and infrared spectroscopy.

收稿日期:2024-12-16

基金项目:国家自然科学基金项目(22208174);济南市“新高校 20 条”项目(2021GXRC068)资助

通信作者:李梅,女,汉族,博士,教授,研究方向:功能高分子材料, E-mail:lim@qlu.edu.cn;张云强,男,汉族,博士,副教授,研究方向:电化学储能材料, E-mail:yun_zhang@qlu.edu.cn.

The antifouling effect of the coating was studied by means of a series of tests, including water contact angle, tensile test, swelling ratio, adhesion strength, antibacterial and antialgae estimates. The results demonstrate that the tensile strength of the obtained coating increases to 8.7 MPa and the water contact angle is up to 100.5°. The antibacterial rate of escherichia coli and the percentage of staphylococcus aureus on the surface of the coating achieve $(95.53 \pm 3.85)\%$ and $(91.60 \pm 1.82)\%$, respectively. The surface energy of the fluorine-containing coating reduces and its antifouling performance is improved greatly.

Keywords high mechanical strength; low surface energy; antifouling; silicone coating; fluorinated zwitterionic polymers

0 引言

在海洋生态环境中生物膜黏附在轮船表面,会加速金属的腐蚀,增加燃油消耗,并对经济发展产生严重的负面影响^[1]。蛋白质和其他物质最初黏附在人工装置表面,发展成一层生物膜,随后很容易被微生物附着,因此迫切需要一种抗菌表面来阻止生物膜的形成^[2]。使用涂层是抑制生物膜形成的策略之一,涂层表面固有的物理和化学特性可以实现抗菌防污的目的。传统的抗菌防污涂层通过向外界环境中释放有毒的重金属离子和杀生剂来实现抗菌防污^[3],此种方式显然不可取。因此,研究一种对环境友好的抗菌防污涂层成为必然的发展趋势。

有机硅弹性体具有低表面粗糙度和低表面能的特点,使生物膜难以黏附,且不会向环境中释放有毒物质,因此逐渐受到研究者的青睐^[4]。然而,有机硅涂层与基体材料的相互作用力较弱,导致附着力低,容易从基底表面剥离,失去保护作用。此外,有机硅材料普遍存在机械性能差和静态防污效果差的缺陷^[5]。为了改善上述弊端,研究者们通过向有机硅体系中添加硅油^[6]、抗菌剂^[7]和改性纳米填料^[8]来提升其机械性能和静态防污效果。以上这些方式都是在保证低表面能的前提下抵抗生物膜的黏附。

为了进一步提高涂层防污能力, Ma 等人^[9]通过对涂层表面改性的方式来阻挡生物膜的黏附,采用聚乙二醇(PEG)为软链段合成的聚氨酯防污材料,展现出优异的抗蛋白性和抗菌的特性。当把该涂层应用于海洋防污领域时,由于海洋中无机物的黏附,表面的水合层被破坏和掩盖,导致涂层在短时间内被细菌和蛋白质黏附。此外,PEG 很容易在海洋环境里发生降解,从而降低了涂层的抗蛋白吸附能力,PEG 涂层的长效防污能力仍有待验证。此外,两性离子防污涂层因其材料具有相等的正负电荷,可以有效与水在材料表面形成水合层,因此防污效果优于 PEG 涂层。Jiang 等人^[10]通过将磺基甜菜碱甲基丙烯酸酯涂层涂覆在金属材料的表面,发现细菌等污损生物难以黏附,这是由于两性离子聚合物强大的表面水合作用赋予了涂层优异的防污性能。这种强烈的表面水合作用源于两性离子聚合物表面的表面电荷和水分子之间的强相互作用,导致聚合物表面形成有序的强氢键水层,可作为防止污垢附着在表面的物理屏障。两性离子涂层具有很强的亲水性,很容易发生溶胀,导致涂层的力学性能下降,限制了其应用。

为了解决两性离子涂层的溶胀,本研究通过巯基与双键的点击化学反应合成了一种含氟调聚物[F-PDEM(OH)₂],通过向有机硅聚氨酯(PDMS-PU)体系中接枝含氟的两性离子前驱体,在保证涂层低表面能的同时赋予涂层优异的防污能力。研究了含氟单体的添加以及磺化对两性离子侧链改性的有机硅聚氨酯涂层的溶胀率、拉伸强度、黏附力强度和防污效果的影响。

1 实验

1.1 试剂

羟基封端的聚二甲基硅氧烷[PDMS(OH)₂]($M_n=1\ 000\text{ g/mol}$)购自杭州斯隆材料科技有限公司;甲基丙烯酸 2-(二甲氨基)乙酯(DEM)、甲基丙烯酸十二氟庚酯(DFMA)、3-巯基-1,2-丙二醇(TPG)、1,3-丙烷磺酸内酯(1,3-PS)、异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)、偶氮二异丁腈(AIBN)、1,4-丁二醇(1,4-BD)、三乙醇胺(TEOA)、二月桂酸二丁基锡(DBTDL)、氯化钠购自上海麦克林生化科技股份有限公司;小球藻、金色葡萄球菌、大肠杆菌均为实验室培养;四氢呋喃(THF)和正己烷均为分析纯,购自国药集团化学试剂有限公司。

表1 含氟两性离子侧链改性防污涂料的配方

Tab. 1 Formulations of fluorinated zwitterionic side-chain modified antifouling coating

Coating	The dosage of components of the coatings/g						
	PDMS	IPDI	PDEM(OH) ₂	F-PDEM(OH) ₂	1,4-BD	TEOA	1,3-PS
PDMS-PU	5	3.5	0	0	0.77	0.15	0
PDMS-PDEM	5	3.5	0.3	0	0.74	0.15	0
PDMS-PDEM-S	5	3.5	0.3	0	0.74	0.15	0.36
PDMS-F-PDEM	5	3.5	0	0.62	0.74	0.15	0
PDMS-F-PDEM-S	5	3.5	0	0.62	0.74	0.15	0.36

1.2 含氟调聚物 F-PDEM(OH)₂ 的合成

将 DEM(90 mmol, 14.15 g)、DFMA(30 mmol, 12 g)、TPG(15 mmol, 1.62 g)和 AIBN(0.095 g, 质量分数为 0.15%)加入带有冷凝回流装置的三口烧瓶中,加入 120 mL THF,抽真空去除体系中的空气后通入氮气,循环重复三次,在 70 °C 下反应 12 h。反应完成后,用旋转蒸发器除去多余的溶剂,在正己烷中沉淀产物,将沉淀在 50 °C 下干燥 24 h 获得黄色 F-PDEM(OH)₂。同样,不加 DFMA,取 DEM(120 mmol, 18.9 g)和 TPG(15 mmol, 1.62 g),按照上述同样的步骤合成调聚物 PDEM(OH)₂。F-PDEM(OH)₂ 的合成过程如图 1 第 1 步所示。以 THF 为流动相测出 PDEM(OH)₂ 和 F-PDEM(OH)₂ 的峰值分子量分别为 1 222 和 2 504 g/mol。

1.3 涂层 PDMS-F-PDEM-S 的合成

在氮气的气氛下将 IPDI 和 PDMS(OH)₂ 加入到连接冷凝装置的三颈烧瓶中,在 70 °C 下搅拌 12 h。然后,加入 F-PDEM(OH)₂ 并继续反应 1 h,再加入 1,4-BD 和 DBTDL 并在 80 °C 下反应 3 h。然后加入 TEOA,继续反应 1 h,得到的涂层命名为 PDMS-F-PDEM,如图 1 步骤 2 所示。冷却至室温后,加入 1,3-PS 并继续反应 24 h,得到的涂层命名为 PDMS-F-PDEM-S,如图 1 步骤 3 所示。按照同样的反应步骤,采用未加入 DMFA 的前驱体 PDEM(OH)₂ 并通过 1,3-PS 侧链磺化得到对比涂层命名为 PDMS-PDEM-S。按照同样的反应方法,未添加 1,3-PS 磺化得到的两种对比涂层分别命名为 PDMS-F-PDEM 和 PDMS-PDEM。

1.4 涂层的表征与测试方法

1.4.1 涂层的结构与元素表征。采用 Nicolet 10 spectrometer 傅里叶红外光谱仪(FT-IR)测试涂层中的基团;采用 BRUKER-AVANCE III HD 400 MHz 核磁共振波谱仪测试样品的核磁共振氢谱(¹H-NMR);采用 ESCALAB Xi 型 X 射线光电子能谱仪(XPS)分析涂层中的元素组成和价态。

1.4.2 涂层的性能测试。拉伸测试采用 Instron 3400 万能试验机,拉伸速率为 50 mm/min;热重(TGA)测试采用德国-耐驰 STA449F5 热重分析仪;接触角采用德国克吕士 DSA25 接触角测量仪,每个样品取三个不同位置测试接触角,取平均值;涂层的溶胀率采用称重法测量,浸水前的涂层重量为 $M_{初}$,浸泡一段时间后,除去表面水分称重为 $M_{末}$,溶胀率的计算公式为 $\rho_{溶胀率} = (M_{末} - M_{初}) / M_{初} \times 100\%$ 。

1.4.3 盐雾腐蚀和黏附力测试。采用 XH-M 附着力测试仪,测试涂层涂在碳钢和环氧树脂板上(GFE)的附着力。根据 GB/T5210-1985 测试标准,将锭子用环氧胶水黏附于涂层表面,以恒定的速度拉锭子将涂层与基材分离,每个样品测试三个不同的位置,取平均值;涂层的抗腐蚀能力采用盐雾试验机测试,在 35 °C 人工海水环境下,观察涂有涂层的碳钢在不同盐雾时间下的腐蚀情况。

1.4.4 抗菌测试。取大肠杆菌(*E. coli*)和金黄色葡萄球菌(*S. aureus*)为模型菌。采用平板计数法研究涂层对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌的抗菌性能。将待测样品 PDMS-PDEM、PDMS-PDEM-S、PDMS-F-PDEM 和 PDMS-F-PDEM-S 涂附于盖玻片上(18 mm×18 mm),将样品置于 12 孔板中,向每个孔中分别加入 5 mL 1×10^8 cell/mL 浓度的大肠杆菌和金色葡萄球菌的菌液,在 37 °C 下恒温培养 24 h。将取出后的样品用 PBS 缓冲液冲洗涂层表面未黏附的细菌,在 PBS 缓冲液中超声 5 min,取 200 μL 超声后的缓冲液,用涂布棒将其涂附在 LB 固体培养基表面,并将 LB 固体培养基在 37 °C 下恒温培养 6 h,观察 LB 固体培养基上细菌生长的数量。以 PDMS-PDEM 为空白对照样,计算涂层的抗菌效率。LB 固体培养基表面的细菌生

长数量用 N_0 表示,其余涂层样品的细菌生长数量用 N_c 表示,抗菌效率的计算公式为 $\eta(\%) = (N_0 - N_c)/N_0 \times 100\%$ 。

1.4.5 抗藻类附着实验。抗藻类附着性能测试采用小球藻进行测试。用人工海水稀释小球藻浓度为 1×10^4 cell/mL,将浸泡人工海水 2 d 的涂层样品置于 20 mL 的 1×10^4 cell/mL 的小球藻溶液中,将其在明暗交替 12 h 的培养模式下培养 3 d,用人工海水反复漂洗涂层表面去除未黏附的小球藻,在光学显微镜下观察藻类的附着情况,选 10 个区域平行计数,并用 ImageJ 软件统计小球藻的覆盖率。

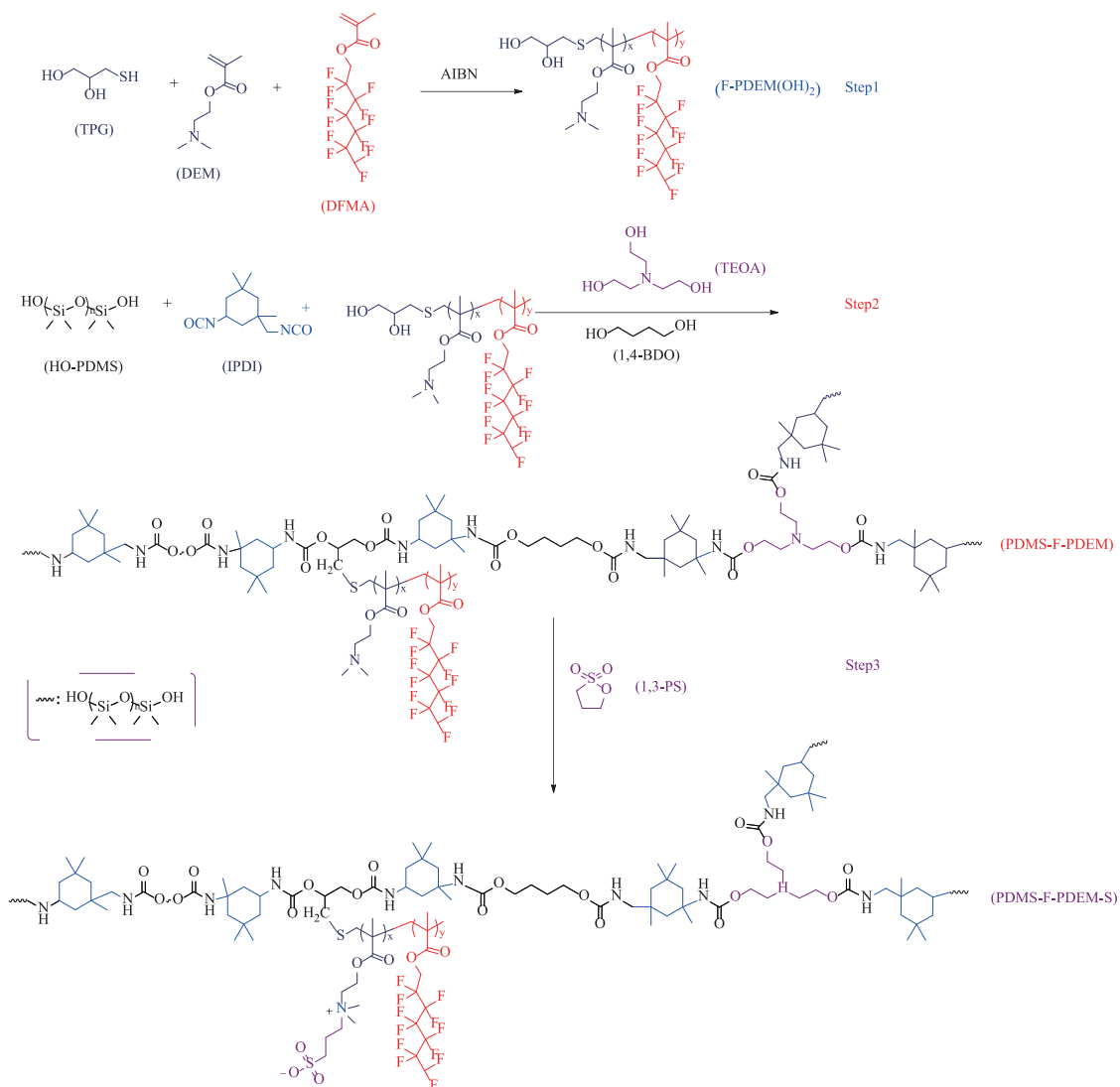


图1 PDMS-F-PDEM-S涂层的合成路线

Fig. 1 Synthetic routes of the PDMS-F-PDEM-S coatings

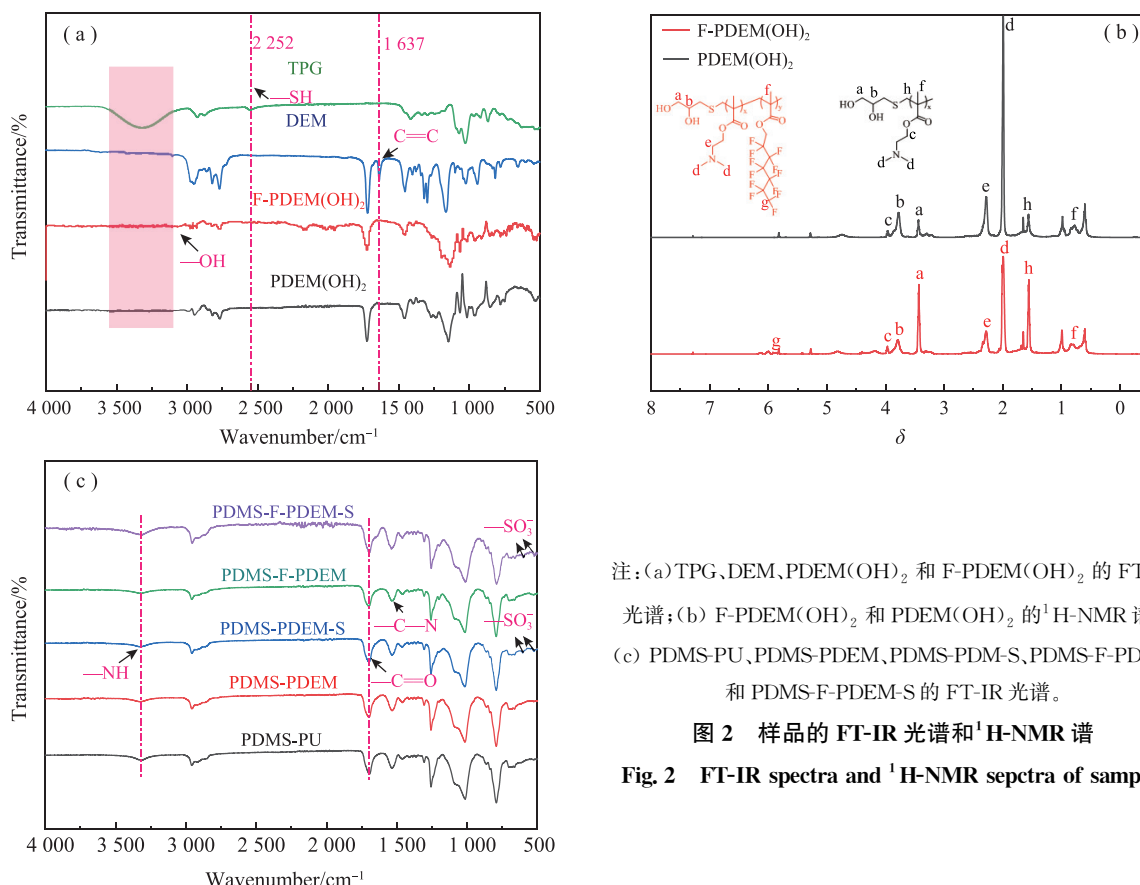
2 结果与讨论

2.1 调聚物 PDEM(OH)₂ 和 F-PDEM(OH)₂ 的合成及表征

调聚物 PDEM(OH)₂ 和 F-PDEM(OH)₂ 的合成原理主要是利用巯基-双键的点击反应^[11-12],因此采用 FT-IR 光谱观察反应前后 C=C 双键和—OH 基团的变化来判断反应是否成功发生。图 2(a)给出了 TPG、DEM、PDEM(OH)₂ 和 F-PDEM(OH)₂ 的 FT-IR 谱图。DEM、PDEM(OH)₂ 和 F-PDEM(OH)₂ 的 FT-IR 光谱的主要区别是在 $3\ 400\text{ cm}^{-1}$ 附近出现—OH 的伸缩振动峰^[13],TPG 的 FT-IR 光谱也存在—OH 的红外特征峰, $1\ 637\text{ cm}^{-1}$ 处属于 DEM 中的 C=C 双键峰。在调聚物 F-PDEM(OH)₂ 和 PDEM(OH)₂ 中消失,说明 TPG 已经与 DFMA 和 DEM 成功发生了巯基-双键点击反应^[14-15]。调聚物 F-PDEM(OH)₂ 的¹H-NMR 谱图进一步证明了产物的结构,如图 2(b)所示,在 3.4 和 3.7 处的峰是属于 TPG 的—CH₂—特征峰,

2.0 和 2.3 处的核磁峰是 DEM 的特征峰,5.8 和 4.4 处的核磁峰归属于 DFMA 的特征峰^[16-17],¹H-NMR 与 FT-IR 的结果表明 TPG 中的巯基与 DFMA、DEM 中的双键成功发生反应,生成了调聚物 F-PDEM(OH)₂。

图 2(c)给出了不同样品的 FT-IR 光谱图。可以明显地观察到在 2 260 cm⁻¹ 处的属于 IPDI 的异氰酸酯特征峰消失,表明异氰酸酯官能团已经完全反应。样品 PDMS-PDEM-S 和 PDMS-F-PDEM-S 在 605 和 528 cm⁻¹ 观察到属于 SO₃⁻ 的特征峰^[18],说明聚合物的侧基已经被成功磺化。在 1 701 cm⁻¹ 处属于 C=O 的特征峰出现,在 2 960 和 3 315 cm⁻¹ 处显示的—CH 和—NH 的特征峰证实聚合物体系中氨基甲酸酯的形成^[19],侧基成功的磺化为涂层优秀的防污能力奠定了结构基础。



注:(a)TPG、DEM、PDEM(OH)₂ 和 F-PDEM(OH)₂ 的 FT-IR 光谱;(b) F-PDEM(OH)₂ 和 PDEM(OH)₂ 的¹H-NMR 谱;
(c) PDMS-PU、PDMS-PDEM、PDMS-PDEM-S、PDMS-F-PDEM 和 PDMS-F-PDEM-S 的 FT-IR 光谱。

图 2 样品的 FT-IR 光谱和¹H-NMR 谱

Fig. 2 FT-IR spectra and ¹H-NMR spectra of samples

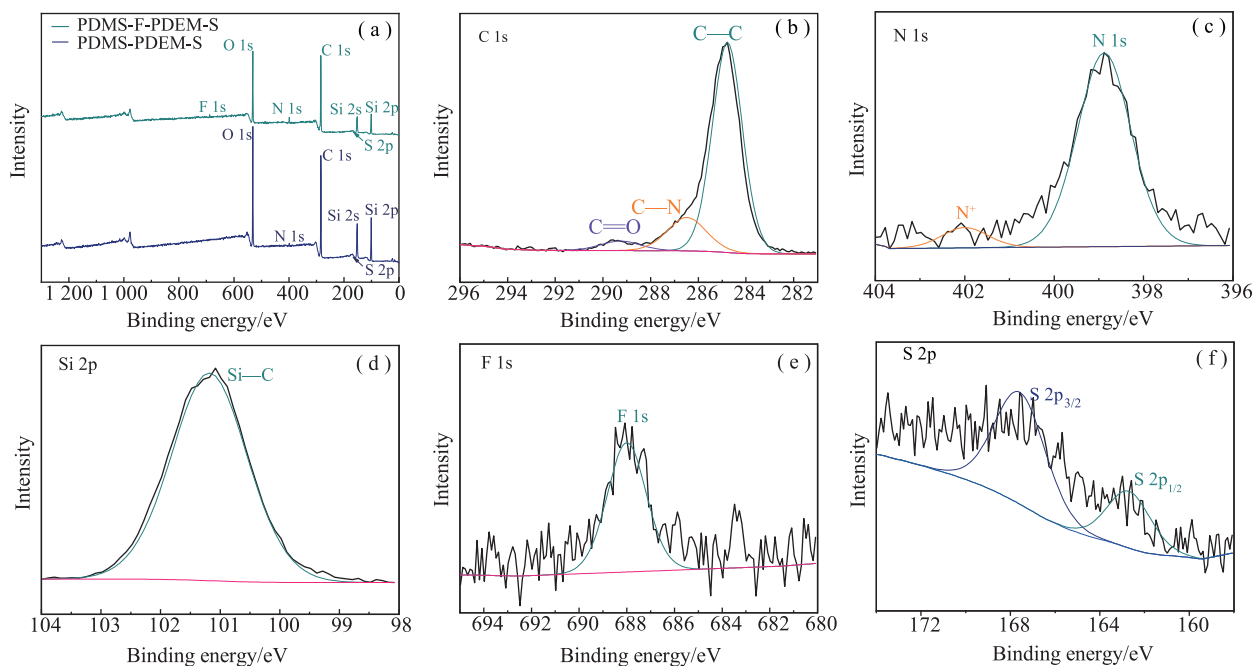
2.2 样品的元素结合态分析

图 3 通过 XPS 对样品的元素组成进行了进一步分析。XPS 全谱显示,PDMS-F-PDEM-S 和 PDMS-PDEM-S 的主要由 C、N、Si 和 S 等元素组成。PDMS-F-PDEM-S 的全谱由于调聚物 F-PDEM(OH)₂ 的引入,图 3(a)中在 688.1 eV 处出现了 F 元素的峰,PDMS-PDEM-S 中并无 F 元素峰的出现。在图 3(b)中,284.8、286.4 和 289.4 eV 处分别对应 C—C、C—N 和 C=O 键。图 3(c)显示 N 1s 轨道在 398.8 和 401.9 eV 分别对应 C—N 和经过 1,3-PS 磺化后的 N⁺ 键^[14],C 1s 和 N 1s 轨道表明聚合物体系中氨基甲酸酯键和两性离子的形成。图 3(d)为 Si 2p 轨道,在 101.1 eV 处为 C—Si 键。图 3(e)中的 687.9 eV 的—CF₂—键主要是因为调聚物 F-PDEM(OH)₂ 中 F 元素的引入。图 3(f)中 162.7 和 167.3 eV 的 S 2p_{1/2}、S 2p_{3/2} 分别代表了 TPG 中的一 SH 键和经过磺化后的 S—O 离子键^[20],进一步说明 TPG 功能化的 F-PDEM(OH)₂ 成功引入 PDMS-PU 体系。

2.3 涂层的机械性能分析

拥有优秀的机械性能的涂层可以在使用过程中有效抵抗外界物理损伤,通过有机硅涂层的应力-应变曲线评估涂层的机械性能。如图 4(a)所示,PDMS-F-PDEM 拥有最高的拉伸强度,可达 11.4 MPa,拉伸形变为 412.8%。当样品 PDMS-F-PDEM 经过 1,3-PS 磺化后其拉伸强度降低为 8.7 MPa,拉伸形变降低为 298.9%。另外,PDMS-PDEM 磺化前拥有 8.4 MPa 的拉伸强度和 244.4% 的拉伸形变,磺化后的 PDMS-PDEM-S 的拉伸强度降低为 3.5 MPa,拉伸形变为 266.1%,通过对比磺化前后样品的拉伸强度,可以看出

磺化后样品的拉伸强度都降低。有趣的是,加入调聚物 F-PDEM(OH)₂ 的样品的拉伸强度要优于加入调聚物 PDEM(OH)₂ 的样品,这因为调聚物 F-PDEM(OH)₂ 中引入了 DFMA,其分子量略高于调聚物 PDEM(OH)₂,导致合成出的聚合物 PDMS-F-PDEM 比 PDMS-PDEM 拥有更高的拉伸强度,调聚物 PDMS-F-PDEM-S 和 PDMS-F-PDEM 的侧基上的分子链要长于 PDMS-PDEM-S 和 PDMS-PDEM,导致其拉伸形变也有所提高^[21-22]。通过样品磺化前后拉伸强度和形变的对比可以看出,磺化后聚合物的强度和形变均有不同程度的下降,这主要是因为磺化引入了大分子的侧链,从而使得侧链的位阻增大,破坏了聚合物分子链之间氢键的相互作用,但由于其存在异电荷吸引力,PDMS-F-PDEM-S 的拉伸强度也得到了有一定的改善,并未发生特别大幅度的降低^[14]。分子间作用力有所下降,导致机械强度和拉伸形变的下降,但是其强度依然满足涂层使用的基本要求。

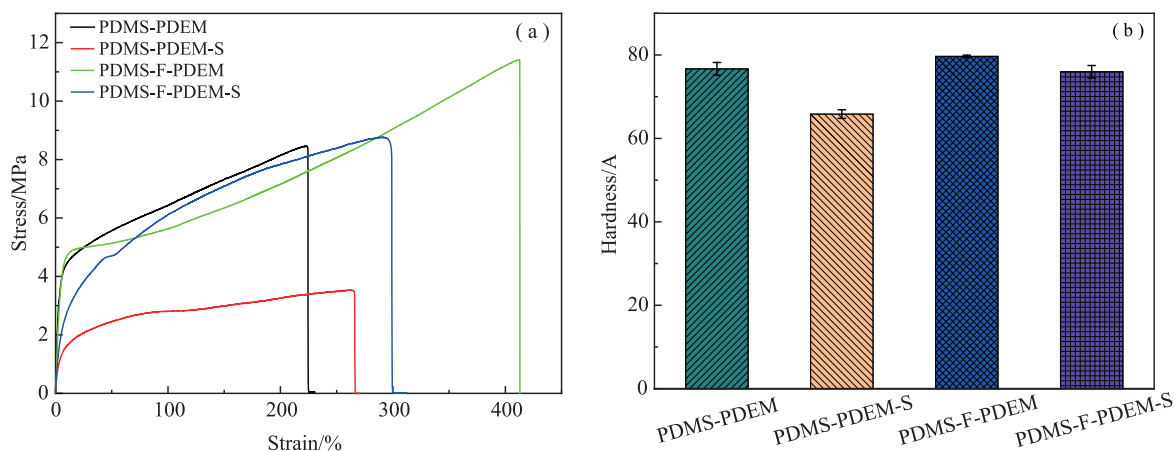


注:(a) 全谱;(b) C 1s;(c) N 1s;(d) Si 2p;(e) F 1s;(f) S 2p。

图3 PDMS-F-PDEM-S 和 PDMS-PDEM-S 的 XPS 光谱

Fig. 3 XPS spectra of PDMS-F-PDEM-S and PDMS-PDEM-S

聚合物的结构也影响了涂层的硬度。图 4(b) 为不同样品涂层的硬度,其中 PDMS-F-PDEM 的硬度最高为 79.6 A, PDMS-PDEM-S 拥有最低的硬度为 65.8 A,符合应力-应变曲线的变化规律。



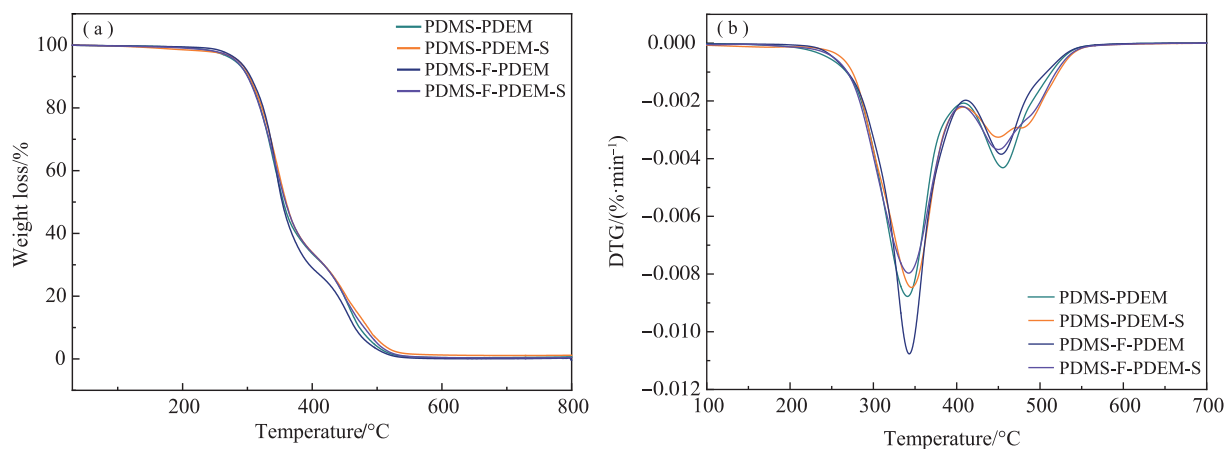
注:(a) 应力-应变曲线;(b) 硬度。

图4 不同涂层的应力-应变曲线和硬度

Fig. 4 Stress-strain curves and hardness of different coatings

2.4 涂层的热稳定性分析

图 5(a)为不同涂层的 TGA 曲线,结果表明涂层 PDMS-PDEM-S 和 PDMS-F-PDEM-S 在 100 °C 以内出现轻微的质量损失,主要是因为两性离子侧链的对水的吸附引起的。PDMS-PDEM-S 和 PDMS-F-PDEM 的热解温度主要在 270 °C 以上,表明涂层具有良好的热稳定性。明显的失重主要发生在 300 °C 以上,完全失重发生在 500 °C 以上。图 5(b)中微商热重(DTG)曲线显示涂层主要存在两个主要的分解温度,其中聚氨酯体系中的异氰酸酯硬链段要比有机硅软链段更容易热解,在 300~400 °C 之间对应的是涂层中硬链段的热解温度,在 400~600 °C 之间主要发生的为软链段的热解^[23]。



注:(a) 热重分析曲线;(b) 微商热重曲线。

图 5 不同涂层的热重分析曲线和微商热重曲线

Fig. 5 TGA curves and DTG curves of the different coatings

2.5 涂层的防污性能

通过涂层对碳粉和 $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 等污染物在涂层表面的附着情况可以验证涂层的防污自清洁能力,图 6 显示亲水性 $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 污染物在外界水流的作用下溶解,很容易脱离涂层表面,而疏水性碳粉污染物由于具有一定的吸附性对于涂层的黏附力更强,需要较多的水将其去除。当聚合物体系使用的是 PDEM(OH)₂ 调聚物时,碳粉会少量的残留在涂层 PDMS-PDEM 和 PDMS-PDEM-S 表面,这是由于涂层表面含有两性离子导致碳粉吸附的更牢靠,所以比较难去除。加入调聚物 F-PDEM(OH)₂ 后,可以明显看出碳粉已经基本上被完全去除,此时涂层的表面不仅有两性离子基团,同时也有含氟侧链在涂层表面分布,削弱了两性离子产生的静电吸附作用,导致碳粉不易黏附在涂层表面。自清洁测试结果显示涂层 PDMS-F-PDEM-S 和 PDMS-F-PDEM 对污染物具有很好的抵抗作用。

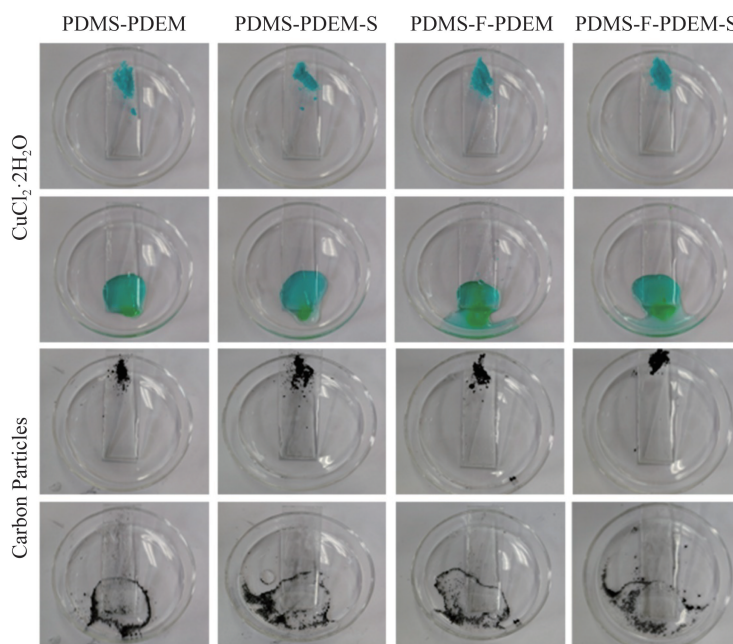


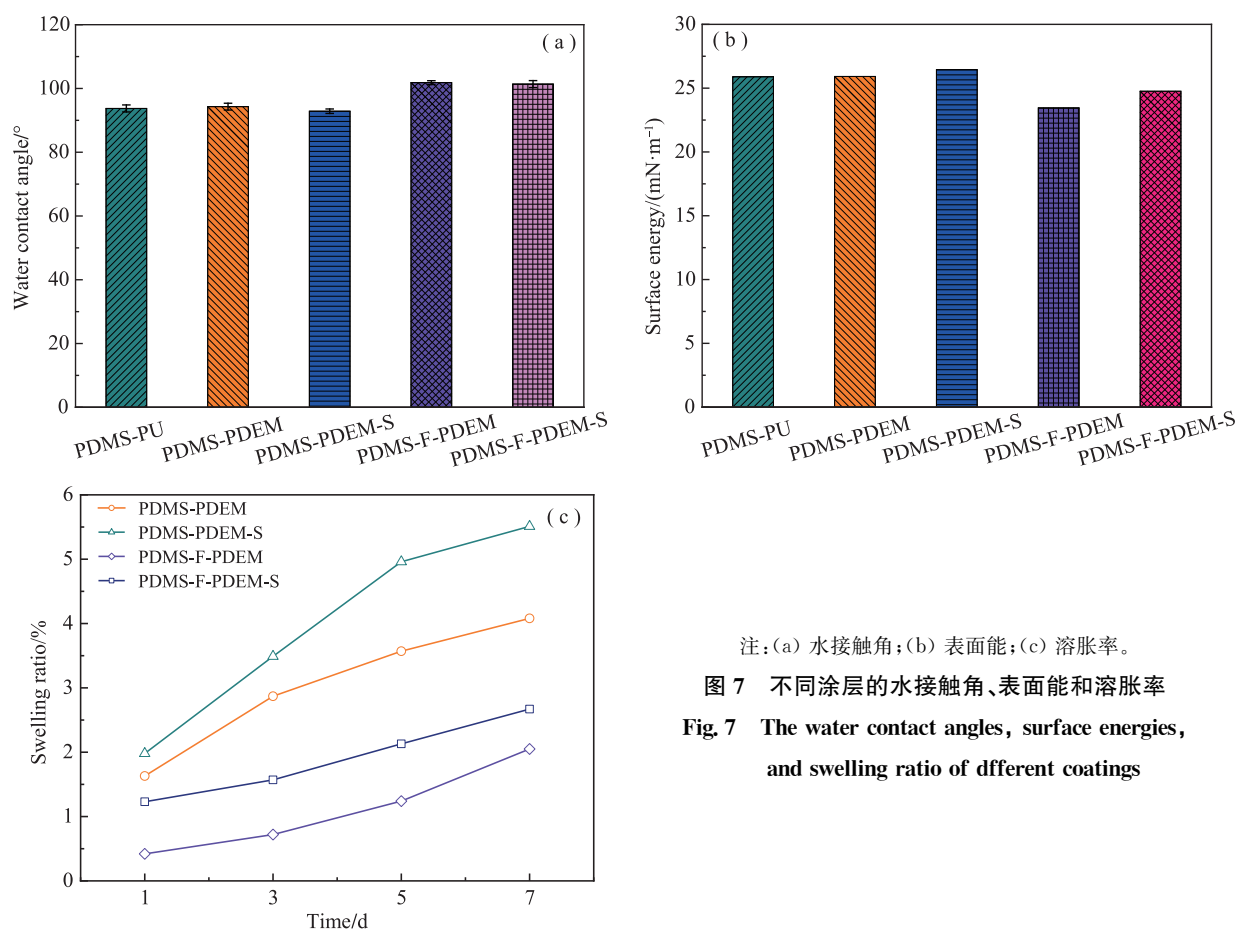
图 6 不同涂层的自清洁试验

Fig. 6 Self-cleaning test of the different coatings

图 7(a)显示不同涂层样品的水接触角。PDMS-PU 的水接触角为 93.2°,涂层 PDMS-PDEM 的为 93.4°。当加入 1,3-PS 磺化后涂层 PDMS-PDEM-S 的水接触角略微下降为 92.1°,这是因为分布于涂层表

面的两性离子对水有着较强的吸附作用,同时在空气中拥有较低表面能的 Si—O 键分布于涂层表面保证了涂层疏水的性质。涂层 PDMS-F-PDEM 和 PDMS-F-PDEM-S 由于存在两性离子侧基,同时也含有含氟侧基,水接触角分别增加至 101.7° 和 100.5° ,水接触角增大可以降低涂层的表面能,使污染物更难黏附在涂层表面。

如图 7(b)所示,随着水接触角的增加,涂层 PDMS-F-PDEM 和 PDMS-F-PDEM-S 的表面能分别下降至 23.45 和 24.76 mN/m,表面能降低有益于涂层防污效果的增强。两性离子对于水的亲和性,会导致涂层溶胀率的增加,通过向 PDMS-PU 侧链引入调聚物 F-PDEM(OH)₂ 的方式,降低涂层 PDMS-F-PDEM-S 的溶胀度。从图 7(c)可以明显看出当聚合物侧基引入 DFMA 时,样品 PDMS-F-PDEM 和 PDMS-F-PDEM-S 的溶胀率下降明显,不加调聚物 DFMA 的溶胀比较明显。所以在侧基引入 DFMA 和两性离子可以降低涂层的溶胀率,提高涂层的稳定性,保证涂层的防污效果。



注:(a) 水接触角;(b) 表面能;(c) 溶胀率。

图 7 不同涂层的水接触角、表面能和溶胀率

Fig. 7 The water contact angles, surface energies, and swelling ratio of different coatings

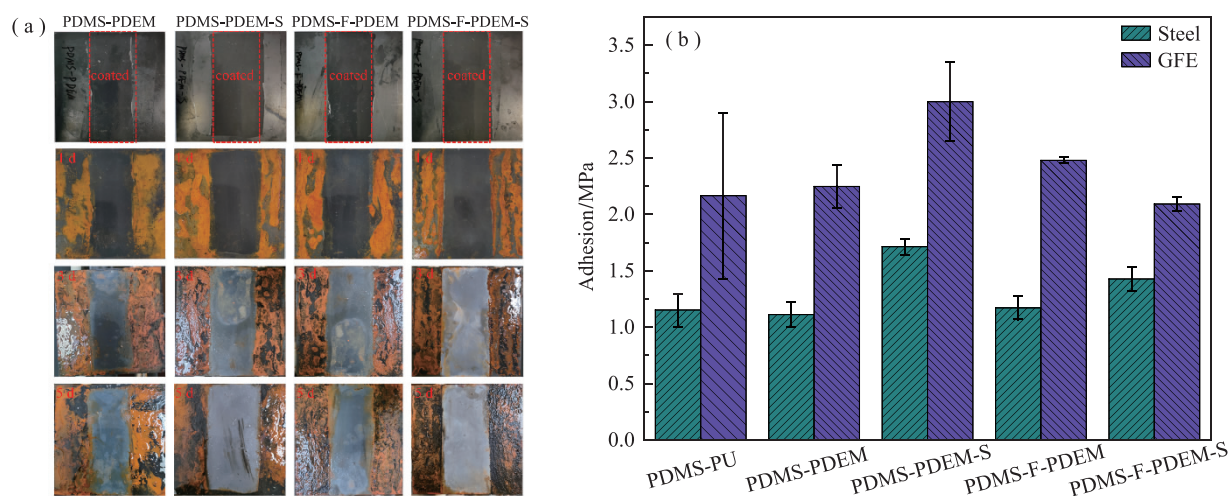
2.6 涂层的防腐和黏附力分析

通过不同腐蚀时间盐雾实验来评估涂层耐盐性和对于基底材料的黏附能力。图 8(a)显示在质量分数为 3.5% 的 NaCl 盐雾环境中经过 1 d 的时间,涂有涂层的部分并未出现腐蚀现象,未涂涂层的部位出现轻微的腐蚀情况。在同样盐雾环境下腐蚀 1、3 和 5 d 后,未涂涂层的碳钢随着盐雾时间的延长腐蚀程度逐渐增加,涂有涂层的部分未出现腐蚀情况,涂层也并未出现从碳钢表面剥离的现象,表明涂层对于碳钢有着较强的黏附力。然而涂层 PDMS-PDEM-S 和 PDMS-F-PDEM-S 出现了轻微发白的现象,这种现象与磺化带来的溶胀率上升的问题有关^[24]。

图 8(b)显示不同涂层对于碳钢和 GFE 的黏附力,可以观察到涂层对于环氧树脂的黏附力高于对碳钢的黏附力。由于单纯的有机硅弹性体涂层的非极性特性导致 PDMS-PU 对于碳钢的黏附力仅有 (1.15 ± 0.15) MPa。加入调聚物 PDEM(OH)₂ 后涂层对于碳钢的黏附力基本保持为 (1.11 ± 0.11) MPa。当磺化以后 PDMS-PDEM-S 对碳钢的黏附力有一定的提升,这是由于生成的两性离子提高了涂层与碳钢之间的黏

附力^[25]。

涂层 PDMS-F-PDEM 含氟侧链分布在涂层的表面导致涂层会出现黏附力降低的情况。同样经过 1,3-PS 磺化以后,PDMS-F-PDEM-S 对碳钢的黏附力相比于 PDMS-F-PDEM 的黏附力提升至 (1.43 ± 0.11) MPa,不同涂层对于碳钢的黏附力基本保持在 1 MPa 左右,满足了硅基涂层应用于船舶表面基本要求。涂层 PDMS-PDEM-S 对于 GFE 涂层展现出了最高的黏附力。这是由于涂层在水环境的浸泡作用下,两性离子侧链逐渐运动到涂层表面与 GFE 表面的羟基产生了强烈的相互作用。



注:(a) 带有涂层的碳钢在盐雾环境中不同时间的腐蚀情况;(b) 涂层与环氧树脂(GFE)和碳钢的附着力。

图8 涂层的防腐和黏附力分析

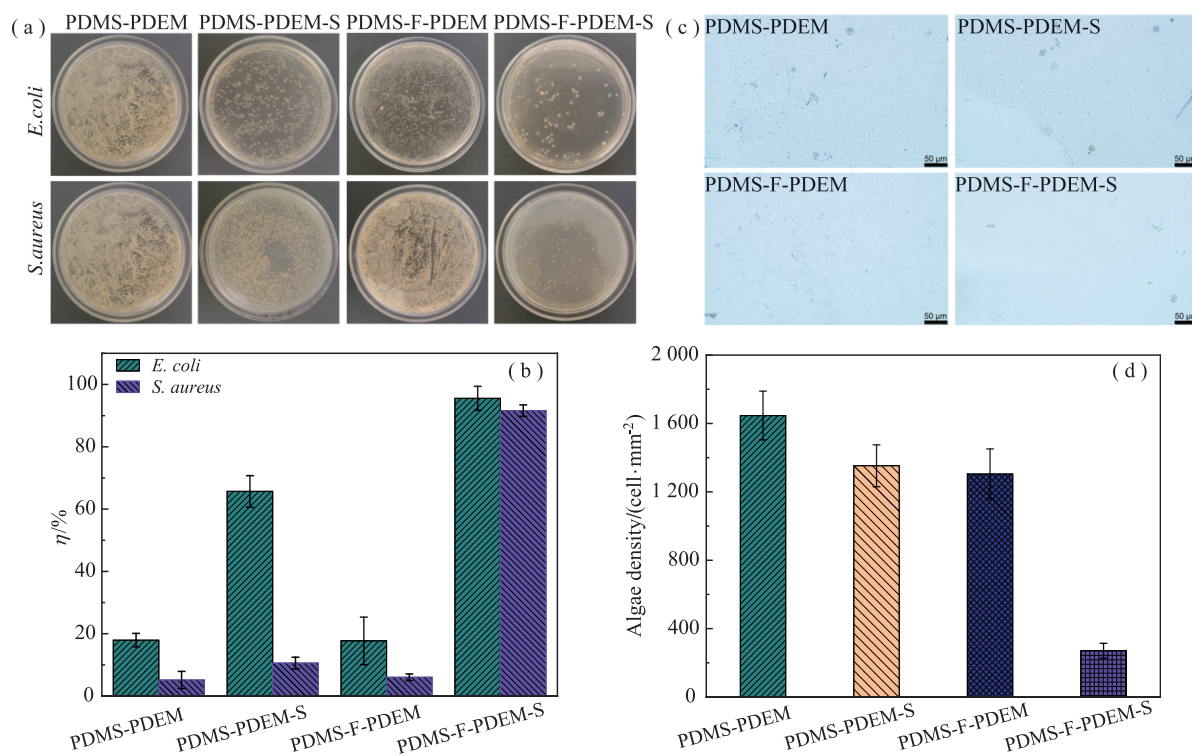
Fig. 8 Analysis of corrosion resistance and adhesion of coatings

2.7 涂层的抗菌和抗藻分析

优秀的抑菌效率是防污涂层必须具有的特性,通过平板计数法估测涂层上的菌落数量来评估其抗菌效率。如图9(a, b)所示,当聚合物分子链的侧基经过磺化后,涂层 PDMS-F-PDEM-S 和 PDMS-PDEM-S 对于大肠杆菌和金色葡萄球菌的抑制率都得到明显提高。PDMS-PDEM 对于大肠杆菌和金色葡萄球菌的抑制率分别为 $(17.94 \pm 2.15)\%$ 和 $(5.16 \pm 2.74)\%$ 。当聚合物分子链侧基磺化为 PDMS-PDEM-S 时,对大肠杆菌和金色葡萄球菌的抑制率提高至 $(65.68 \pm 5.06)\%$ 和 $(10.59 \pm 1.86)\%$ 。

当侧基引入 DFMA 时,降低涂层表面能并不能得到很好的抑菌效果^[4],涂层 PDMS-F-PDEM 对大肠杆菌和金色葡萄球菌抑菌率基本保持不变,分别为 $(17.71 \pm 7.63)\%$ 和 $(6.03 \pm 1.05)\%$,当同时引入 DFMA 和两性离子时,涂层 PDMS-F-PDEM-S 对大肠杆菌和金色葡萄球菌的抑制效率显著提高至 $(95.53 \pm 3.85)\%$ 和 $(91.60 \pm 1.82)\%$,因此向聚合物体系中同时引入调聚物 F-PDEM(OH)₂ 和两性离子可以增强涂层抵抗生物膜形成和黏附的能力。

由于海洋中含有多种不同的藻类,选择小球藻来评估涂层的抗藻类性能,图 9(c)显示的是在不同涂层样品上的藻覆盖情况,侧基不含氟的涂层 PDMS-PDEM 的黏附的藻类数量明显要高于侧基含氟的涂层,磺化后的带有两性离子侧基的 PDMS-F-PDEM-S 和 PDMS-PDEM-S 涂层表面的数量要明显低于侧基没有磺化的涂层。图 9(d)中涂层 PDMS-PDEM 的藻类黏附数量为 $(1\,646 \pm 143)$ cell/mm²,涂层 PDMS-PDEM-S 的藻类黏附数量下降为 $(1\,353 \pm 123)$ cell/mm²。当聚合物体系引入 F-PDEM(OH)₂ 时,由于涂层表面能的降低藻类不容易黏附在涂层表面,藻类的数量相比加入调聚物 PDEM(OH)₂ 减少到 $(1\,304 \pm 146)$ cell/mm²。当涂层进一步磺化为 PDMS-F-PDEM-S 时,涂层表面的藻类数量下降更明显,仅为 (271 ± 43) cell/mm²,说明当在聚合物侧基引入 DFMA 和两性离子时涂层的防污效果会提高,抗菌和抗藻类实验结果表明涂层具有较强的污损阻抗能力。



注:(a) 涂层表面附着大肠杆菌和金黄色葡萄球菌;不同涂层的(b) 抗菌率、(c) 涂层表面附着的小球藻和(d) 表面附着小球藻的密度。

图9 涂层的抗菌和抗藻分析

Fig. 9 Analysis of antibacterial and antialgal properties of coatings

3 结论

本文制备一种侧基含氟的两性离子前驱体的调聚物 F-PDEM(OH)₂, 将其引入 PDMS-PU 体系中, 合成制备了涂层 PDMS-F-PDEM, 进一步将其磺化为 PDMS-F-PDEM-S。该涂层不仅克服了单独引入 DFMA 防污效果差和两性离子机械强度变差的缺点, 而且赋予了涂层优秀的机械强度和抗菌效果。PDMS-F-PDEM-S 的拉伸强度达到 8.5 MPa, 拉伸形变为 299.8%。涂层 PDMS-F-PDEM-S 对大肠杆菌和金色葡萄球菌的抑制效率达到 $(95.53 \pm 3.85)\%$ 和 $(91.6 \pm 1.82)\%$, 藻类等污损生物在涂层表面黏附数量大幅度减少。该工作为传统防污涂层进一步提高防污能力提供了一种新的解决思路。

参 考 文 献

- [1] POURHASHEM S, SEIF A, SABA F, et al. Antifouling nanocomposite polymer coatings for marine applications: a review on experiments, mechanisms, and theoretical studies[J]. Journal of Materials Science & Technology, 2022, 118: 73-113.
- [2] QIAN P Y, CHENG A, WANG R, et al. Marine biofilms: diversity, interactions and biofouling[J]. Nature Reviews Microbiology, 2022, 20: 671-684.
- [3] KIM D H, ALAYANDE A B, LEE J M, et al. Emerging marine environmental pollution and ecosystem disturbance in ship hull cleaning for biofouling removal[J]. Science of the Total Environment, 2024, 906: 167459.
- [4] HU P, ZENG H, ZHOU H, et al. Silicone elastomer with self-generating zwitterions for antifouling coatings[J]. Langmuir, 2021, 37 (27): 8253-8260.
- [5] LIN Y C, CHEN F, YANG S B, et al. Mechanical strong, highly adhesive, recyclable and transparent supramolecular silicone coatings with easy water-oil sliding[J]. Chinese Journal of Polymer Science, 2023, 41: 1796-1804.
- [6] YI P, WANG X, SUN H, et al. Biomimetic self-lubricating silicone composite based on biochar for antifouling with improved long-term release[J]. Progress in Organic Coatings, 2024, 189: 108306.

- [7] LIU C, MA C, XIE Q, et al. Self-repairing silicone coatings for marine anti-biofouling[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2017, 5: 15855-15861.
- [8] SELIM M S, FATTHALLAH N A, HIGAZY S A, et al. Superhydrophobic silicone/graphene oxide-silver-titania nanocomposites as eco-friendly and durable maritime antifouling coatings[J]. Ceramics International, 2024, 50(1): 452-463.
- [9] MA C, ZHOU G, ZHANG G. Protein resistance of polyurethane with hydrophilic and hydrophobic soft segments[J]. Journal of Polymer Science Part B Polymer Physics, 2010, 48(18): 1987-1993.
- [10] HUNG H C, JAIN P, ZHANG P, et al. A coating-free nonfouling polymeric elastomer[J]. Advanced Materials, 2017, 29(31): 1700617.
- [11] ZHANG W, WANG R, YANG Z, et al. Synthesis of UV rapid curing silicone coatings via photoinitiated thiol-ene click polymerization for pressure-sensitive adhesive[J]. Polymer, 2023, 283: 126222.
- [12] TIAN L, RENG G, ZHANG P, et al. Preparation of fluorine-free waterproof and breathable electrospun nanofibrous membranes via thiol-ene click reaction[J]. Macromolecular Materials and Engineering, 2022, 307(4): 2100757.
- [13] LIU H, ZHOU W, YING D, et al. Generalized two-dimensional correlation NIR spectroscopy analysis of the structures on *n*-propanol and *n*-butanol[J]. Journal of Molecular Structure, 2019, 1181: 436-443.
- [14] ZHANG D, ZHAO S, RONG Z, et al. Silicone low surface energy antifouling coating modified by zwitterionic side chains with strong substrate adhesion[J]. European Polymer Journal, 2022, 179: 111529.
- [15] LI S, GUO Z, ZHANG H, et al. ABC triblock copolymers antibacterial materials consisting of fluoropolymer and polyethylene glycol antifouling block and quaternary ammonium salt sterilization block[J]. ACS Applied Bio Materials, 2021, 4(4): 3166-3177.
- [16] ZHAO S, ZHANG D, JIANG Y, et al. A silicone coating containing natural borneol fluorinated side chains with excellent static antifouling properties[J]. European Polymer Journal, 2023, 193(19): 112064.
- [17] YANG M, LIU W, JIANG C, et al. Facile construction of robust superhydrophobic cotton textiles for effective UV protection, self-cleaning and oil-water separation[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2019, 570: 172-181.
- [18] ZHOU L, YANG Z, PAGADUAN J N, et al. Fluorinated zwitterionic polymers as dynamic surface coatings[J]. Polymer Chemistry, 2022, 14: 32-36.
- [19] GUO H, SONG L, HU J, et al. Enhanced antifouling strategy with a strong synergistic effect of fluorescent antifouling and contact bacteriostasis using 7-amino-4-methylcoumarin[J]. Chemical Engineering Journal, 2021, 420: 127676.
- [20] VARGAS-VILLANUEVA S, TORRES-CERON D A, AMAYA-RONCANCIO S, et al. Study of the incorporation of S in $\text{TiO}_2/\text{SO}_4^{2-}$ coatings produced by PEO process through XPS and DFT[J]. Applied Surface Science, 2022, 599: 153811.
- [21] TONG Z, RAO Q, CHEN S, et al. Sea slug inspired smart marine antifouling coating with reversible chemical bonds: controllable UV-responsive coumarin releasing and efficient UV-healing properties[J]. Chemical Engineering Journal, 2022, 429: 132471.
- [22] LEI W, RUSSELL T P, HU L, et al. Pendant chain effect on the synthesis, characterization, and structure-property relations of poly (di-*n*-alkyl itaconate-co-isoprene) biobased elastomers[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2017, 5(6): 5214-5223.
- [23] SUN J, DUAN J, LIU X, et al. Environmentally benign smart self-healing silicone-based coating with dual antifouling and anti-corrosion properties[J]. Applied Materials Today, 2022, 28: 101551.
- [24] XIANG T, LU T, ZHAO W F, et al. Ionic-strength responsive zwitterionic copolymer hydrogels with tunable swelling and adsorption behaviors[J]. Langmuir, 2019, 35(5): 1146-1155.
- [25] LIU X, SUN X, HUANG P, et al. Highly adhesive and self-healing zwitterionic hydrogels as antibacterial coatings for medical devices[J]. Langmuir, 2023, 40(1): 125-132.

(责任编辑:蒲锡鹏)