

DOI: 10.3963/j.issn.1671-7953.2018.04.013

船舶防污涂料抗菌性与抗硅藻附着性能实验室测试

白秀琴 张德阳 贺小燕 常江凡
(武汉理工大学 能源与动力工程学院 武汉 430063)

摘要: 为了评价船舶防污涂料的抗菌性能和抗硅藻附着性能,采用超景深显微镜、接触角测量仪对防污涂层表面形貌、水接触角进行测量,并采用 GB/T 21866—2008《抗菌涂料抗菌性测定法和抗菌效果》对抗菌性进行测试,设计静态防污实验对涂层抗硅藻附着性能进行测试,建立有效的实验室测试评价方法。测试结果表明,选用的防污涂料均具有良好的抗菌性,但是在抗硅藻附着性能上差异化明显,对于低表面能防污涂料,在实验室静态条件下没有抗硅藻附着能力,需要静态实验与动态实验相结合,才能准确评价此类防污涂料的防污性能。

关键词: 海洋污损; 抗菌性; 抗硅藻附着; 防污涂料

中图分类号: U672.7

文献标志码: A

文章编号: 1671-7953(2018)04-0055-05

船舶防污涂料在投入使用之前,必须验证其防污性能^[1-2],目前采取的方法主要有浅海浮筏静态浸泡试验、小面积的船体表面涂装实验和海上实船考核。这些实验能够较为全面、准确地评价防污涂料的防污性能,但是实验周期长、成本高,耗费大量的人力、财力,并且存在诸如试样丢失、残缺等众多不稳定的因素,不利于实验开展。在实验室进行抗菌性能和抗硅藻附着性能测试,预判其防污效果方面,有学者采用叶绿素实验检测试样表面舟形藻的附着情况,实验表明室内静态浸泡实验可以有效地评估防污涂料的防污性能^[3],然而实验步骤复杂。也有以海洋细菌、甲壳类幼虫、海藻等为目标生物,研究自抛光防污涂料涂层对典型海洋污损生物的毒性效应^[4],这种方法可以快速有效地评价含防污剂涂料的防污性能,但是无法判断不含防污剂样品的防污性能。为此,考虑基于海洋污损生物的形成机理,重点研究防污涂料的抗菌性能和抗硅藻附着性能,以多种防污涂料为样本,参考中华人民共和国国家标准 GB/T 21866—2008《抗菌涂料抗菌性测定法和抗菌效果》并设计相关实验,对其抗菌性与抗硅

藻附着性能进行测试研究,建立行之有效的实验室测试评价方法。

1 实验部分

1.1 样品制备

实验所用样板基材包括玻璃和钢材,其中防污涂层表征测试所用样板基材为钢材,尺寸为 200 mm × 100 mm × 3 mm; 抗菌性实验所用样板基材为玻璃,尺寸为 25 mm × 25 mm × 1.5 mm; 抗海藻附着实验所用样板基材为玻璃,尺寸为 25 mm × 20 mm × 1.5 mm; 防污涂料编号见表 1。

表 1 涂料及编号

编号	涂料名称
0	空白对照试样
1	低表面能防污涂料
2	环氧通用底漆
3	无锡防污涂料
4	高固份无锡自抛光防污涂料
5	无锡自抛光防污涂料
6	氯化橡胶防污涂料
7	聚氨酯防污涂料

使用美国固瑞克 PRO-X 精饰型充电式手持无气喷涂机制备防污试板,喷枪压力控制范围为 3.2 ~ 9.7 MPa,喷涂距离控制在 200 ~ 300 mm,夹角约为 70° ~ 80°,匀速喷涂,漆膜厚度均匀,且完整覆盖样片表面。置于通风处 7 d。

1.2 防污涂料涂层表面性能表征

选用基恩士超景深三维显微镜 VHX-2000C

收稿日期: 2017-10-23

修回日期: 2018-01-19

基金项目: 国家自然科学基金(51379166); 湖北省自然科学基金重点项目(2015CFA127)

第一作者: 白秀琴(1971—),女,博士,教授

研究方向: 船舶防污减阻技术

对防污涂层表面进行观察测量,获取涂层表面微结构形貌特征。使用接触角测量仪 POWE-REACH JC200C1,采用液滴直角法(在涂层表面滴一滴液珠)测量样板的表面水接触角,获取防污涂层水接触角的有效数据。

1.3 防污涂料涂层抗菌性能测试

按照中华人民共和国国家标准 GB/T 21866—2008《抗菌涂料抗菌性测定法和抗菌效果》进行防污涂料涂层抗菌性能测试。取浓度为 5×10^5 个/mL 的大肠杆菌菌液 0.1 mL 滴在已制备好的防污涂料样板表面,用无菌聚乙烯膜(大小为 20 mm × 20 mm)平铺覆盖于样板表面,使菌液均匀贴覆在样板表面上,随后把样板置于温度 37℃、相对湿度 RH > 90% 的细菌培养箱(上海精宏 DNP-9162)中培养 4 h。之后,用 6 mL 氯化钠溶液冲洗样板与聚乙烯膜表面,取 0.1 mL 冲洗液均布于平板培养基上,然后把平板平放,置于实验台上 20 ~ 30 min,使菌液深入到培养基表层内,最后将平板倒置于恒温培养箱中培养 24 h。平板培养了 24 h 后,取出平板,在菌落计数器(杭州齐威 XK97-A)上读取菌落个数,计算抗菌率 K。

$$K\% = (N_c - N_s) / N_c \times 100\% \quad (1)$$

式中: N_c 为空白对照样上活菌的个数; N_s 为样品上活菌的个数。

1.4 防污涂料涂层抗硅藻附着性能测试

三角褐指藻为常见的一种海洋硅藻,实验中常用于贴附实验。该种类型硅藻置于光照培养箱中,在富含 Si 的无菌 Guillard's F/2 培养基中培养,培养温度 20℃,采用 12 h: 12 h 的光照循环。选取处于对数生长期的硅藻作为贴附研究对象。

样品浸入浓度为 5×10^6 个/mL 硅藻的悬浮液中,静置 7 d 后,用移液枪取出藻液,并用无菌的人工海水 ASW 对样品浸洗 3 次除去表面未贴附的硅藻。然后用 2.5% 戊二醛海水溶液浸没样品,在 4℃ 的冰箱中保存 2 h 以上,以固定硅藻。用移液枪取出戊二醛,用无菌海水冲洗 2 次后,采用激光共聚焦显微镜(CLSM, Leica TCS SP8, 德国)观察硅藻在样品表面的贴附情况。计算硅藻抑制率 N 。

$$N = [(A_c - A_s) / A_c] \times 100\% \quad (2)$$

式中: A_c 为空白对照样上硅藻的面积覆盖率; A_s 为样品上硅藻的面积覆盖率。

2 实验结果与讨论

2.1 防污涂料涂层表面形貌

通过超景深显微镜获取防污涂料样板表面微结构,见图 1。

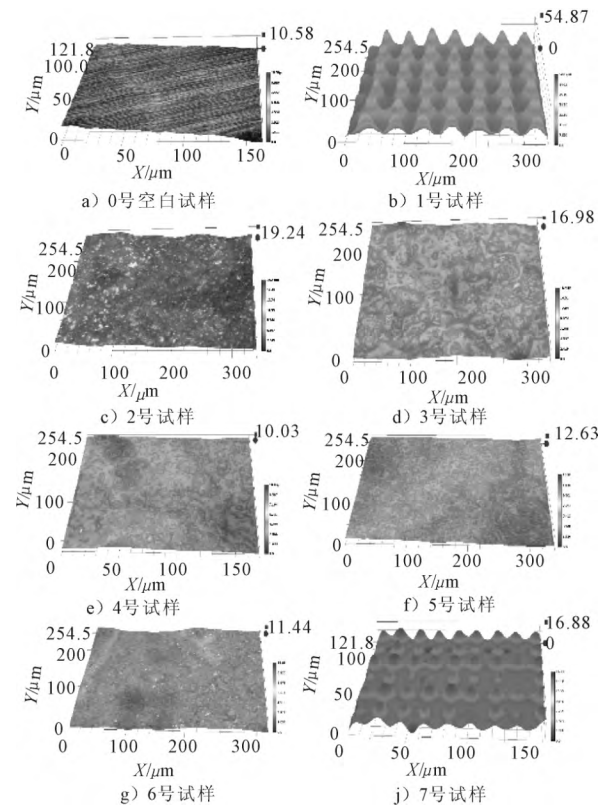


图 1 船舶防污涂层表面微观形貌

分析可知:1号、7号防污涂料样板表面存在明显规整的微结构,其他防污涂料样板表面微结构杂乱无章,没有规律可寻。测量发现:1号防污涂料样板表面微结构凸起间距约为 40 μm(X 方向)、50 μm(Y 方向),高度约为 20 μm;7号防污涂料样板表面微结构凸起间距分别约为 18 μm(X 方向)、20 μm(Y 方向),高度约为 9 μm。相关研究表明,材料表面高度规则且尺寸合适的微观结构,会大大减少污损生物附着,在含有 2 μm 直径的圆柱和 10 μm 的锥体复合微结构表面上石莼孢子的附着可以减少 58%,而在仿鲨鱼皮的表面微结构涂层上石莼孢子的附着可以减少 77%^[5]。有研究发现高效的表面微结构可以减少高达 98% 的污损生物附着^[6]。佛罗里达大学研制的新型环保涂料 GatorSharkote 可以使舰艇底部及侧面常见的藻类、石莼等污损生物的附着率下降 85%^[7]。Kesel 等选用有机硅材料,制备出了系列

微结构表面,其中 $40\ \mu\text{m} \sim 2\ \text{mm}$ 之间的微结构减少了 67% 的藤壶附着,若舰艇在水中以 $5 \sim 6\ \text{kn}$ 的速度运动,几乎没有任何污损生物附着。

2.2 防污涂料涂层水接触角

涂料涂层表面能低于 $25\ \text{mJ}/\text{m}^2$ 时,即涂层表面与水接触角大于 98° 时,涂层才会表现出防污效能。理论上,涂料涂层表面能越低,污损生物越不容易附着。空白样板和 7 种防污涂料涂层水接触情况见图 2。由图 2 可知 8 组试验样板水接触角大小在 $60^\circ \sim 100^\circ$ 范围内,1 号防污涂料涂层的水接触角最大,约为 100° ,0 号空白样板与 5 号防污涂料涂层的水接触角最小,约为 65° 。7 组防污涂料涂层水接触角大小顺序:1 号 > 7 号 > 2 号 > 6 号 > 3 号 > 4 号 > 5 号。与图 1 结合对比发现:1 号与 7 号防污涂料涂层存在比较规整的表面微结构,且 1 号与 7 号防污涂料涂层水接触角高于其他表面微结构不规整的涂料涂层,这点用 Wenzel 与 Cassie-Baxter 模型比较容易说明,当水滴滴在具有一定粗糙度的涂层表面上时,水滴不能完全充满粗糙表面的微小凹坑,在凹坑中存在一定量的空气,此时涂料涂层表面表现出一定的疏水性,表面会变得难以浸润,水接触角会增大^[8]。

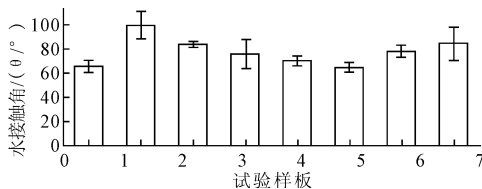


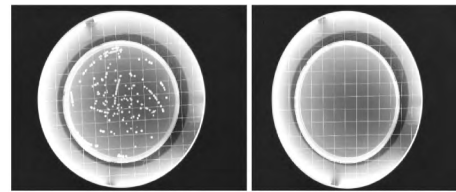
图2 不同的船舶防污涂层水接触角变化情况

2.3 防污涂料涂层抗菌性测试

空白样板和 1 号试样经过 24 h 培养后的细菌菌落分布见图 3,0 号空白试样细菌菌落生长良好,涂布均匀,没有出现杂菌、菌落不均等不良情况(见图 3a);1 号试样上没有细菌存活;其他 2~7 号试样与 1 号试样结果一致,抗菌率高达 100%,说明 1~7 号防污涂料都有良好的抗菌性能,这对防止海洋生物早期阶段的污损附着是有利的。当然,这也显示出涂装涂料对船体防污的必要性,即使是涂装 2 号环氧通用底漆,对船体也能起到抑制细菌的效果。

2.4 防污涂料涂层抗硅藻附着测试

不同形态的实验用硅藻形态见图 4,可见试验用硅藻外形呈现卵形、梭形和三出放射形 3 种不同的形态,生长状态良好。



a) 0号空白试样 b) 1号试样

图3 试样细菌菌落分布状况

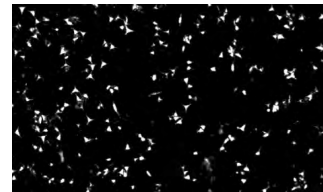


图4 不同形态的实验用硅藻

8 组样板在浸泡 7 d 后部分样板表面硅藻附着情况见图 5,观察发现:0 号、1 号、2 号、7 号样板上硅藻未出现非正常死亡,实验过程可控、实验数据有效。7 组防污涂料涂层硅藻附着量多少顺序:1 号 > 2 号 > 7 号 = 3 号 = 4 号 = 5 号 = 6 号。1 号样板硅藻附着最多,3 号样品极少量海藻贴附,4 号几乎没有硅藻附着,5 号、6 号样板与 4 号样品一样。2 号、7 号样板有一定量的硅藻附着。

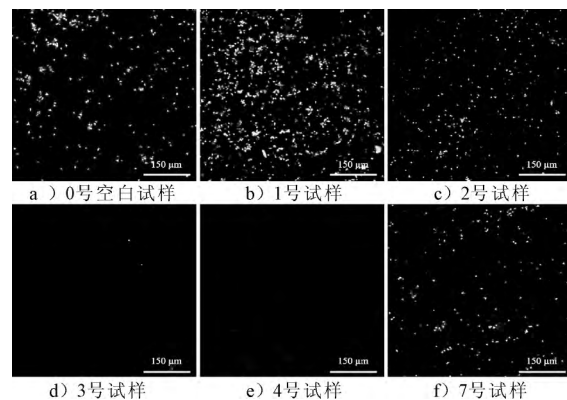


图5 不同试板表面硅藻附着情况

试验中 8 种样板在浸泡 7 d 后硅藻附着量见图 6。分析图 6 数据可知:样板的硅藻附着量变化大,幅度不尽相同。1 号样板硅藻附着量最多,硅藻面积覆盖率高达 3.92%,3 号、4 号、5 号、6 号样板几乎没有硅藻附着,硅藻面积覆盖率为 0。其他 0 号空白样板、2 号、7 号样板硅藻附着量介于二者之间,硅藻面积覆盖率分别为 1.12%、0.91%、0.51%。数据表明,3 号、4 号、5 号、6 号试样防污涂料涂层有良好的抗硅藻附着性能,对硅藻附着有较强的抵抗能力;0 号与 2 号样板硅藻附着量相当,表明 2 号防污涂料涂层不具备抗

硅藻附着性能; 7号样板相对于0号空白样板硅藻附着量有一定减少, 但不明显, 表明7号防污涂料涂层有一定的抗硅藻附着性能, 但不显著。对于1号样板, 其硅藻附着量是最多的, 表明1号低表面能防污涂料在实验室静态条件下, 防止硅藻附着性能不佳。对比1号试样与7号试样, 发现7号样板硅藻附着量低于1号样板。

结合1号与7号防污涂料涂层的表面微结构形貌, 运用附着点理论解释^[10]: 1号防污涂料涂层表面微结构形貌凸峰间距为40~50 μm, 硅藻尺寸为10~18 μm, 这样硅藻可以很容易附着于涂层凹坑中, 呈现出多点附着的特点(见图7b)。而7号防污涂料涂层表面微结构形貌凸峰的间距为18~20 μm, 硅藻无法附着于涂层凹坑中, 只能在涂层表面两凸峰间附着(见图7a), 这种双点附着在附着量与附着强度上, 都要小于多点附着。另外, 硅藻具有亲疏水性, 这也促使了硅藻在疏水涂层表面上的附着。但是实际上, 当低表面能防污涂料涂层在具备一定疏水性, 且涂层与外界环境流体存在速度差时, 其表现出良好的防污性能。美国 International Paint 公司开发的低表面能防污涂料, 在长达61个月的动态实验后, 仅有少量污损生物附着于船底, 而且用高压水可以很容易地冲洗掉, 因此, 低表面能防污涂料不仅应构筑适当尺寸的表面微结构, 降低船体表面表面能, 而且要有合适的外界条件(速度差), 才会具有良好的防污能力, 否则会适得其反增加污损生物附着。

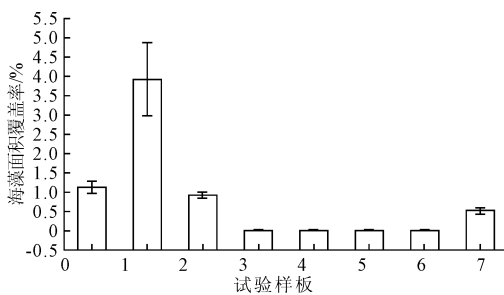


图6 不同试板表面硅藻附着量比较



图7 附着点理论

8种样板在浸泡7 d后硅藻抑制率见图8。由图8可见, 图中样板硅藻抑制率变化幅度大。3

号、4号、5号、6号样板硅藻抑制率最高, 达到100%, 表明3号、4号、5号、6号防污涂料对硅藻具有高效的抑制能力; 1号样板硅藻抑制率最低, 硅藻附着量不但没有降低, 反而增加了硅藻附着; 7种防污涂料抗硅藻附着性能优劣顺序为: 3号 = 4号 = 5号 = 6号 > 7号 > 2号 > 1号。

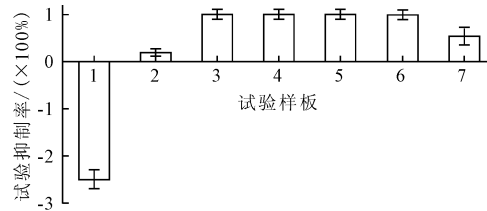


图8 不同试板表面硅藻抑制率比较

3 结论

采用建立的实验室测试评价方法, 发现测试的船舶防污涂料均表现出良好的抗菌性, 然而抗硅藻附着性能的差异化比较明显。含防污剂的3号无锡防污涂料、4号高固份无锡自抛光防污涂料、5号无锡自抛光防污涂料、6号氯化橡胶防污涂料具有优异的抗硅藻附着能力, 高达100%; 微结构表面也可以减少硅藻的贴附, 满足接触点理论; 而低表面能防污涂料, 在静态环境测试中没有抗硅藻附着能力。

所建立的实验室评价方法可以有效评价除低表面能防污涂料外的防污涂料的抗菌性能和抗硅藻附着性能。低表面能防污涂料的防污性能实验需要静态实验与动态实验相结合, 才能准确评价此类防污涂料的防污性能。

参考文献

- [1] 任润桃, 梁军. 海洋防污涂料发展现状与研究趋势[J]. 材料开发与应用, 2014(1): 1-8.
- [2] 王雄, 白秀琴, 袁成清. 基于仿生的非光滑表面防污减阻技术发展现状分析[J]. 船舶工程, 2015(6): 1-5.
- [3] 路艳红, 李昌诚, 于良民, 等. 防污剂及防污涂料性能评价方法研究进展[J]. 上海涂料, 2013, 51(1): 23-28.
- [4] CASTRITSICATHARIOS J, ALAMBRITIS G, MILIOU H, et al. Comparative toxicity of "tin free" self-polishing copolymer antifouling paints and their inhibitory effects on larval development of a non-target organism[J]. Materials Sciences & Applications, 2014, 5(3): 158-169.
- [5] 周文棣. 基于高斯滤波法的贝壳表面形貌研究[D].

- 武汉: 武汉理工大学 2013.
- [6] BERNTSSON K M , ANDREASSON H , JONSSON P R , et al. Reduction of barnacle recruitment on micro-textured surfaces: analysis of effective topographic characteristics and evaluation of skin friction [J]. *Biofouling*. 2000 ,16(2-4) : 245-261.
- [7] 李义斌,谷云庆,牟介刚,等. 低表面能减阻防污仿生涂料的研究现状[J]. *材料保护* 2014 47(6) : 48-51.
- [8] 肖俊. 仿荷叶低表面能防污涂层的制备与性能研究[D]. 大连: 大连理工大学 2014.
- [9] LEJARS M , ANDRE? M , CHRISTINE B. Fouling release coatings: a nontoxic alternative to biocidal antifouling coatings [J]. *Chemical Reviews* , 2012 ,112(8) : 4347-4390. .

Laboratory Testing of Antimicrobial Resistance and Resistance to Diatoms Adhesion of Antifouling Coatings

BAI Xiu-qin , ZHANG De-yang , HE Xiao-yan , CHANG Jiang-fan

(School of Energy and Power Engineering , Wuhan University of Technology , Wuhan 430063 , China)

Abstract: In order to make an evaluation for antimicrobial and anti-diatoms adhesion abilities of antifouling coatings , the microscope and contact angle measuring instrument were employed to characterize the surface morphology and wettability of antifouling coatings. According to China national standard GB/T 21866-2008 Antibacterial Coating Antibacterial Property Determination and Antibacterial Effect of the Antibacterial , the antimicrobial resistance of antifouling coatings was tested. The static experiment was designed to test the resistance to diatoms of antifouling coatings. An effective testing method in laboratory was established. The testing results showed that the antifouling coatings have good antibacterial property , where the performances of anti-diatoms adhesion were very different. The antifouling coating with low surface energy didn't have the ability to decrease diatom adhesion in the static condition. Therefore , it is necessary to combine static experiments with dynamic experiments so that the antifouling ability can be estimated more accurately for the low surface energy antifouling coating.

Key words: marine antifouling; antimicrobial resistance; anti-diatoms adhesion; antifouling coatings

(上接第 54 页)

- [4] 陈红梅. 集装箱型线多速度点的数值优化[J]. *船舶* , 2015(6) : 8-12.
- [5] 隋月. 超大型集装箱船的设计优化[J]. *船舶工程* , 2015(增刊 1) : 23-27.
- [6] 倪骏恺,赵一飞. 集装箱船能效运营指数研究[J]. *船海工程* 2010(5) : 140-143.
- [7] 钟宇洋. 关于集装箱船超大型化及慢速行驶的分析与思考[J]. *世界海运* 2017(5) : 14-20.
- [8] 侯立平. 节能型集装箱船型研究[J]. *船舶与海洋工程* 2013(3) : 27-29.
- [9] 吴洪高. 集装箱船日趋大型化的经济性与安全性探讨[J]. *中国航海* 2012(2) : 114-118.
- [10] 寿建敏,郭晓茵. 集装箱船大型化发展存在的极限问题[J]. *水运管理* 2015 37: 7-10.
- [11] 谢新连. 集装箱船大型化趋势及其影响[J] , *世界海运* 2016(10) : 1-4.
- [12] 崔刚,于巧峰. 集装箱船超大型化发展初探[J] , *中国水运* 2010(4) : 4-5.

Large-Scale Analysis for Container Ships Based on Weighted Index of Power per TEU

WU Si-wei , YU Xin , LI Yan

(Hudong-Zhonghua Shipbuilding (Group) Co. Ltd. , Shanghai 200129 , China)

Abstract: Considering how to reduce power per TEU for container ships , the concept of weighted index of power per TEU was introduced to evaluate power level for the subjected five typical ultra large container ships (ULCS) . Four relevant factors such as ship dimensions , operation speed , number of loaded homogeneous TEUs and draught conditions were analyzed and compared. According to the analytical result , the power per TEU can be reduced to different extent by three ways: enlarging ship scale , decreasing operation speed and loading more light homogeneous TEUs.

Key words: ULCS; weighted index of power per TEU; ship dimensions; operation speed; number of loaded TEUs; draught conditions