

新型环保电气石材料应用于防污涂料中的可行性研究

王晶晶^{1,2}, 叶章基^{1,2}

(1. 中国船舶重工集团公司第七二五研究所厦门分部 福建 厦门 361000;

2. 海洋腐蚀与防护重点实验室 福建 厦门 361000)

摘要: 本文通过对电气石粉体的成分、粒度、负离子发射浓度等指标进行测试分析, 结合浅海挂板试验以及实验室抗藤壶附着试验、抑菌试验等, 对电气石材料在船舶防污涂料中的应用及其防污机理进行了可行性研究。研究结果表明: 通过适当的改性手段, 可将电气石矿物材料添加到防污涂料中, 它在涂料中起到一定的防污作用。

关键词: 电气石; 防污; 涂料; 环保

中图分类号: TQ 630.1 **文献标识码:** A

Feasibility Study on the Application of Environmental-friendly Tourmaline in Antifouling Coating

WANG Jing-jing^{1,2}, YE Zhang-ji^{1,2}

(1. Xiamen Branch of Luoyang Ship Material Research Institute, Xiamen 361002, China;

2. Science and Technology on Marine Corrosion and Protection Laboratory, Xiamen 361002, China)

Abstract: The component, particle size and the negative-ion of tourmaline powder were analyzed, and the shallow submergence and laboratory antimicrobial tests were conducted to investigate the feasibility of tourmaline applied in ship anti-fouling coating. The results indicated that the tourmaline powder can be added in anti-fouling coating via appropriate means and has some effect on anti-fouling of the coatings.

Keywords: tourmaline; anti-fouling; coating; environmental-friendly

海洋生物的附着会使舰船、海洋结构物等的腐蚀破坏加剧, 使用寿命显著缩短, 给人类带来巨大的经济损失。在人类使用过的所有防污技术中, 防污涂料是最成熟、最经济、应用最广泛的一种方法。随着有机锡防污涂料被禁止使用后, 市面上的防污涂料主要采用铜类防污剂, 但铜为低毒性毒料, 对环境仍有一定的危害, 目前一些发达国家如美国、瑞典等已开始着手制定相关的法律条文, 限制铜防污剂的使用。因此, 开发高效低毒、无毒防污涂料就成了未来防污涂料必然的发展方向。由于电气石矿物材料具有永久性自发极化效应等特殊性质, 近年来已受到世界各国的普遍重视。电气石(Tourmaline)是一种含硼

及成分复杂的硅酸盐矿物, 是一种外形规则的晶体, 具有晶体特殊的物理性能, 如: 压电效应等。电气石的特性能使其周围的水发生轻微电解反应。产生的 OH^- 和水结合生成羟基离子 (H_3O_2^-), 最终通过对海水的电解形成一单分子膜。因此探索电气石的改性方法及改性品防污性能, 研究绿色环保防污新技术, 能够为进一步开发新型环保防污涂料奠定技术基础。

本文通过电气石涂层成分、粒度、负离子发射浓度等特征指标分析, 并结合了电气石的表面改性以及电气石防污涂料在室内外海水环境中海洋生物生长试验, 探讨电气石作为添加剂用于防污涂料中的可行性。

收稿日期: 2012-08-13

收稿日期: 国防科技重点实验室基金(9140C2503020702)

作者简介: 王晶晶, 1981年生, 女, 硕士, 工程师, 从事船舶防腐防污涂料研究与性能检测工作。E-mail: jingjing811014@163.com。

1 原材料及仪器

1.1 实验原材料

XJ 系列(新疆产)电气石; NDZ-311 钛酸酯偶联剂; CuSO_4 工业级; ZnO 工业级。

1.2 实验仪器

Bruker AXS D8-Advance X 射线衍射仪; DL-1177 型激光粒度仪; Bruker zeta PALS 电位分析仪 COM-3010-PRO 型固体负离子测试仪; JX-2000 型显微图像仪; 荧光显微镜; 电热烘箱; 电动搅拌器; 厦门海域浮筏。

2 试验

2.1 电气石材料筛选

2.1.1 电气石成分分析

电气石是一种结构和成分都很复杂的含硼硅酸盐矿物,直到 50 年代对电气石晶体结构测定以后,才提出比较合理的成分。从成分上来讲,自然界主要的电气石种类分别是富 Na 和 Mg 元素的镁电气石、富 Na 和 Fe 元素的铁电气石以及富 Ca 和 Mg 元素的钙镁电气石。本研究使用 PHILIPS X 射线衍射仪对 XJ-4 电气石粉体进行 X 射线衍射测试。实验条件为电压 40 kV,电流 30 mA,步长为 0.020,测试范围 $0 \sim 90^\circ$ 。利用 HI-SCORE 和 JADE 软件对谱图进行衍射谱分析得知,本研究中所采用 XJ 系列电气石为 Mg 电气石(见图 1 和表 1)。

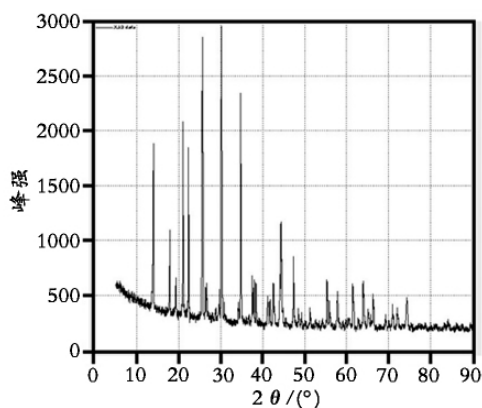


图 1 XJ 系列电气石 X 射线衍射图

Fig. 1 X-ray diffraction of XJ series tourmaline

表 1 XJ 系列电气石成分含量分析

Table 1 Content of XJ-4 tourmaline(w) %

Sample number	Iron tourmaline	Magnesium calcium tourmaline	Total amount
XJ series	42.1	46.5	88.6

2.1.2 电气石的粒度分析

采用 DL-1177 型激光粒度仪测定了 XJ-4(表 2)的粒度和粒度分布,并用 JX-2000 型显微图像仪分析了颗粒的图像(图 2),由图像分析结果可知电气石的平均粒径和细度等特征指标。

表 2 XJ-4 电气石的粒度分析

Table 2 Particle size of XJ-4 tourmaline

Sample number	Surface area/($\text{m}^2 \cdot \text{cm}^{-3}$)	Volume size/ μm	Area size/ μm	Fineness /mesh
XJ-2	5.39	3.57	1.12	2 500
XJ-3	8.74	1.96	0.69	6 000
XJ-4	15.728 9	0.938	0.382	20 000

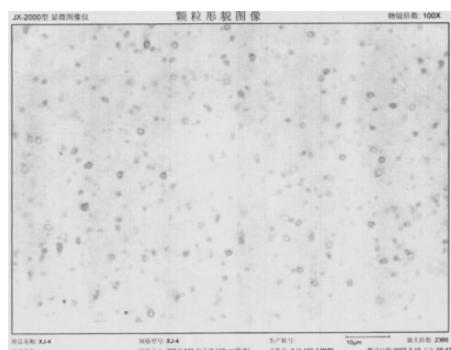


图 2 XJ-4 电气石的颗粒形貌图像

Fig. 2 Image of XJ-4 tourmaline

2.1.3 电气石的 Zeta 电位和负离子浓度分析

Zeta 电位和负离子浓度是带电粒子的一个重要指标,通过对电气石粉体 Zeta 电位的测定,结合试验数据分析,可以对电气石对海洋污损生物的作用规律有进一步的认识。本研究使用 COM-3010-PRO 型固体负离子测试仪对电气石的负离子浓度进行测试;采用美国布鲁克海文仪器公司的 Zeta PALS 电位分析仪的 Zeta 电位进行测定,结果如表 3 所示。

表 3 XJ 系列电气石的 Zeta 电位和负离子浓度分析
Table 3 The Zeta potential and negative ion concentration analysis of XJ series tourmaline

Sample number	Zeta potential /mV	Negative ion concentration/cm ⁻³
XJ-2	-24.59	15
XJ-3	-27.80	31
XJ-4	-33.66	46

2.1.4 电气石涂层 Zeta 电位与防污性能的关系
图 3 所示为电气石 Zeta 电位对防污性能的影响。结合 XJ 系列电气石特征指标和涂层防污试验结果可以发现: 电气石粒度越细,其防污性能越好;此外,也可以发现浅海挂板试样中随着电气石粉体 Zeta 电位负移呈现出较好的防污效果。

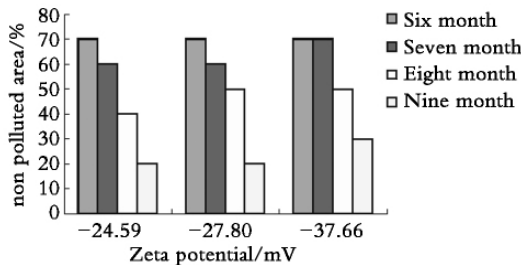


图 3 电气石 Zeta 电位对涂层防污性能的影响
Fig. 3 Effect of tourmaline Zeta potential

2.1.5 电气石涂层负离子浓度与防污性能的关系

图 4 为电气石负离子涂层浓度对其防污涂料防污性能的影响。其中 a、b、c 分别表示电气石负离子浓度在 15 个/cm³、31 个/cm³ 以及 46 个/cm³ 的涂层样品的防污性能。由试验结果可知: 负离子越高的电气石制成的涂层,其防污性能优于表面负离子浓度较低的电气石制成的涂层。

由以上研究结果可知: 电气石试样 Zeta 电位越负,则制备成的涂层试样防污性能越好;电气石试样释放的负离子浓度越大,则制备成的涂层试样防污性能越好。因此,结合电气石特征指标分析,并根据以上试验结果,本研究中将选用 Zeta 电位最负以及负离子浓度最大的 XJ-4 电气石试样进行研究。

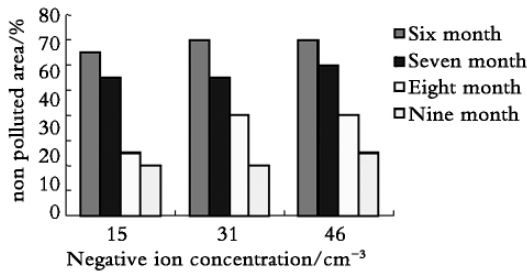


图 4 电气石负离子浓度对涂层防污性能的影响
Fig. 4 Effect of tourmaline negative ion concentration

2.2 电气石改性研究
2.2.1 电气石粉体及其防污涂层的负离子发射浓度

表 4 电气石粉体和电气石防污涂层的负离子发射浓度

Table 4 Negative ion concentration of XJ-4 tourmaline powder and the coating cm⁻³

Sample number	Tourmaline negative ion powder	tourmaline coating
XJ-4	46	38

由表 4 中试验结果可知: XJ-4 电气石粉体不经过任何处理直接添加至涂料中,制成的防污涂层负离子浓度较原先电气石粉体的负离子浓度反而会有所下降。故需在电气石粉体加入至涂料前,首先对其进行改性研究。

2.2.2 电气石改性方法研究

本研究中将通过化学改性的方法对首先对电气石进行处理,再进行防污涂料的制备。文中采用表面活性剂包覆以及表面吸附的方法两种化学改性方法对电气石粉体表面进行处理:(1)为使电气石粉体颗粒有效地分散开,并在有机材料中有更好的分散性,研究中对其进行表面活性剂改性;(2)由于铜、锌等离子对海洋生物的生长具有一定的毒性与抑制作用,因此利用电气石粉体吸附少量金属离子的特性,让电气石粉体表面吸附上少量金属离子,一定程度上提高其防污性能。

(1) 表面活性剂改性

首先将一定量的 NDZ311 溶解于适量二甲苯中,加入电气石粉体 100 g,超声波分散 5 min,搅拌均匀放置 48 h,沥去上层清液,将粉体放置于

电热烘箱中烘干得改性后的粉体,其中根据不同活性剂配比改制成的样品分别为 XJ-41、XJ-42、XJ-43。表 5 所示为表面活性剂改性的不同比例。

表 5 表面活性剂改性电气石的配比
Table 5 Surfactant composition of tourmaline

Powder number	NDZ-311	Xylene	Tourmaline(XJ-4)
XJ-43	3	Appropriate amount	100
XJ-42	2	Appropriate amount	100
XJ-41	1	Appropriate amount	100

(2) 表面吸附改性

金属离子吸附改性方法:将 10 g 硫酸铜或 10 g ZnO 分别溶于 100 g 水或盐酸中制成金属离子溶液,加入 100 g 电气石粉(XJ-4)及适量水,混合搅拌 2 h,放置 24 h;将上层清液沥去,加入去离子水 200 g,电动搅拌 30 min,放置 24 h;沥去上层清液,再加入去离子水,重复以上操作一次,得到 XJ-4C(铜离子吸附)和 XJ-4Z(锌离子吸附)电气石粉体。

2.3 改性电气石防污涂料防污性能试验

(1) 通过涂层样板浅海挂板试验方法,定期检查涂层的表现状态和污损情况,考查改性电气石涂层的防污效果,评定改性电气石材料的防污性能。

(2) 通过涂层样板实验室抑制海洋污损细菌和藤壶试验,对改性电气石涂层防污性能进行进一步的评价。

选择不同种类的电气石及其改性后的电气石粉体以丙烯酸树脂为基料,按照表 6 中的配方

制备成防污涂料,研究电气石粉体对实际海洋环境中海洋生物附着的影响作用,其中表中所列为质量分数。表 7 所示为各防污涂料所采用的粉体和改性粉体类型。

表 6 电气石防污涂料配方
Table 6 Formula of tourmaline antifouling coating
w/%

Resin	Tourmaline	Anti-setting agent	Dispersing agent	Solvent
21.6	43.2	1	0.5	12.1

表 7 防污涂料制备选用的电气石品种

Table 7 Tourmaline breeds for preparing antifouling coating

Formula number	Powder number	Modified type
FK-032	XJ-4	—
FK-037	XJ-4C	Copper adsorption
FK-038	XJ-4Z	Zinc adsorption
FK-039	XJ-41	Surface active agent
FK-040	XJ-42	Surface active agent
FK-041	XJ-43	Surface active agent modify

3 结果与分析

3.1 浅海挂板试验研究

将未改性电气石粉体制成的防污涂料和改性后的电气石制成的防污涂料涂刷在涂装了防锈底漆的钢板上,漆膜厚度约 100 μm ,将试验样板浸泡在厦门海域试验浮筏上,定期检查样板,观察样板上的污损情况,表 8 所示为浅海挂板试验中各防污涂料样品上污损生物的附着情况。

表 8 改性电气石体涂层防污效果

Table 8 The antifouling effect of modified tourmaline coating

Sample	Tourmaline type	Non polluted area (6 th month) /%	Non polluted area (7 th month) /%	Non polluted area (8 th month) /%	Non polluted area (9 th month) /%	Remarks
FK-032	XJ-4	70	70	50	20	Most of the fouling is bryozoa
FK-037	XJ-4C	70	70	60	60	
FK-038	XJ-4Z	70	50	40	30	
FK-039	XJ-41	60 hydra	50	40 shellfish type	30	
FK-040	XJ-42	60	50	40	30	
FK-041	XJ-43	60	60	40	40	
blank		60	50	20	10	

由浅海挂板试验结果可知: 经吸附改性的电气石试样制备成的防污涂料在试验后期涂层的防污效果明显好于未改性电气石防污涂料的防污效果; 而经表面活性剂改性的电气石防污涂料其效果较未改性电气石防污涂料的效果却有所下降, 具体原因待下一步分析。

3.2 电气石涂层的抑菌试验

一般物体浸水后会在 24h 内迅速形成一层细菌膜, 接着硅藻类开始附着, 并形成由细菌和硅藻均匀颗粒为主的生物粘膜, 对后来大生物的附着起到十分重要的作用。因此, 本研究选择海洋细菌和大生物中最常见的藤壶幼体作为目标生物, 定量测试电气石粉体对其生长的影响, 以及细菌和藤壶幼体在含电气石涂层上的附着特点, 观察电气石对海洋生物的附着和生长是否存在抑制作用。

3.2.1 海洋污损细菌的培养方法

用无菌棉签沾取海洋污损表面的微生物→分别涂布于牛肉膏蛋白胨培养基和海洋 2216E 平板

上→在 28℃ 下培养 48h→挑取不同特征的菌落→在平板上反复划线分离纯化→得到纯种菌株。

3.2.2 海洋污损细菌附着测试

将防污漆均匀涂布于玻片表面, 待溶剂挥发干后, 放入培养皿中加入膜滤 (0.22 μm) 海水, 然后引入细菌悬浮液 (将细菌接种于液体培养基中, 摇床培养 24h 后离心收集细菌, 洗涤并制成悬浮液), 设置三杯重复和对照组, 培养一段时间后用蒸馏水冲洗玻片, 染色 5 min。在荧光显微镜下随机取 5 个视野计数, 获得细菌的附着率, t-检验法比较附着抑制的显著性。

3.2.3 试验结果分析

分别选择 XJ-4 及其用硫酸铜溶液改性后的 XJ-4C 制备成的防污涂料 FK-037 空白样及 FK-037 进行海洋污损细菌的附着性能测试见图 5。由图 5 所示结果可看出: 用硫酸铜溶液改性后的 XJ-4C 制备成的防污涂料 FK-037 较其空白样 (未经改性) 有明显的抑制细菌附着效果。(亮点部分为染色后的细菌)

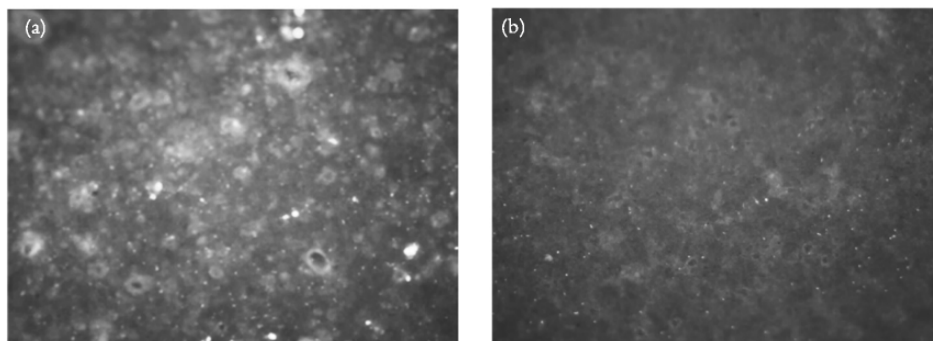


图 5 FK-037 涂层抑制细菌附着性能试验结果

Fig. 5 Bacteriostatic effect of FK-037 modified tourmaline coating: (a) Blank sample; (b) Bacteriostatic effect of FK03

3.3 电气石涂层的藤壶幼体附着测试研究

3.3.1 金星幼体的培养方法

从海区获得性腺成熟或近成熟的藤壶亲体→实验室内暂养→催产获得无节幼体→以单细胞藻类培养无节幼体→培养一段时间后无节幼体变态为金星幼体。

3.3.2 金星幼体附着测试方法

将防污涂层均匀涂布于培养皿表面待溶剂挥发干后, 加入膜滤 (0.22 μm) 海水, 然后引入金星幼体, 设置三杯重复和对照组, 培养一段时间后观察和计算金星幼体的附着率, t-检验法比较附着抑制的显著性。

表 9 所示为藤壶幼体附着试验中各防污涂料样品上污损生物的附着情况。

3.4 电气石改性方法对其防污性能的影响分析

3.4.1 表面活性剂改性对防污性能的影响

图 6 所示是表面活性剂改性后的电气石对其防污涂层防污性能的影响。由图示结果可看出, 电气石粉体经不同含量的活性剂改性后, 其防污性能较未经改性的电气石, 防污能力反而有所下降。推测其原因可能是由于电气石颗粒表面被偶联剂所包覆, 影响了电气石粉体的表面特征, 使得电气石产生负离子的能力有所下降。

表 9 电气石涂层抑制藤壶幼体附着测试结果

Table 9 Barnacle inhibition effect of modified tourmaline

Coating sample	Powder number	Attachment rate of larva ¹⁾ / %	Mortality of larva ²⁾ / %
Blank	blank	86.5 ± 3.7	10.6 ± 6.5
FK-032	XJ-4	26.7 ± 3.9	71.2 ± 2.1
FK-037	XJ-4C	22.5 ± 3.8	75.5 ± 3.1
FK-038	XJ-4Z	24.5 ± 2.9	74.2 ± 2.3
FK-039	XJ-41	28.7 ± 2.4	71.2 ± 2.5
FK-040	XJ-42	29.4 ± 1.6	71.2 ± 1.7
FK-041	XJ-43	30.2 ± 2.2	71.2 ± 2.4

Notes: 1) The lower of the attachment rate of larva, the better of the antifouling effect;

2) The lower of the mortality of larva, the lower of the toxicity

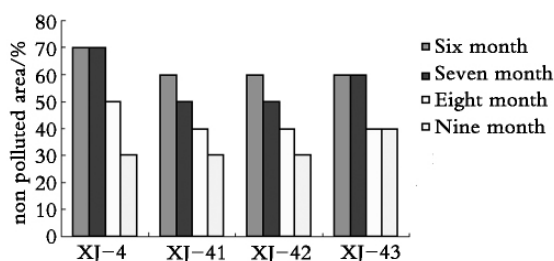


图 6 表面活性剂改性对涂层防污性能的影响

Fig. 6 Effect of surface modification methods

3.4.2 表面吸附改性对防污性能的影响

图 7 所示是分别用少量铜和锌吸附改性后的电气石对其防污涂层防污性能的影响。由图示结果可看出:电气石粉体经铜吸附改性后,其防污性能较未经改性的电气石有明显提高;而经锌吸附改性后的电气石粉体的防污性能较未改性粉体却有明显下降。推测其原因可能是由于锌一般是作为氧化亚铜的辅助防污剂添加在涂料中,没有铜存在的情况下,吸附在电气石表面的锌反而降低了电气石负离子的产生。

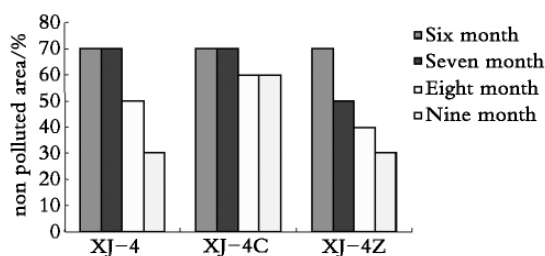


图 7 表面吸附改性对涂层防污性能的影响

Fig. 7 Effect of surface adsorption methods

4 结论

(1) 添加电气石粉体的涂层表面 Zeta 电位绝对值越高,防污性能越好。

(2) 涂层表面负离子浓度越高的电气石涂料,防污性能越好。

(3) 偶联剂在电气石粉体表面会发生吸附,改变了电气石粉体表面特征,从而导致防污能力下降;

(4) 选用合适的表面吸附剂对电气石进行表面吸附改性,能够显著提高电气石涂层在后期的防污性能。

参考文献:

- [1] Rakesh R. Yeredla and Huifang Xu. Incorporating strong polarity minerals of tourmaline with semiconductor titania to improve the photosplitting of water [J]. *Physical Chemistry* 2008, 112 (2): 532—539.
- [2] Wu Zhaofeng, Wang Hua, Zheng Kang, et al. Incorporating strong polarity minerals of tourmaline with carbon nanotubes to improve the electrical and electromagnetic interference shielding properties [J]. *Physical Chemistry* 2012, 116 (23): 12814—12818.
- [3] 崔新伟,王莎莎等. 电气石在环境领域中的研究现状及制膜探索 [J]. *广州化工* 2010, 38(2): 8—9.
Cui X W, Wang S S et al. The research of tourmaline in environment field and membrane exploring [J]. *Guangzhou Chemical Industry* 2010, 38(2): 8—9.
- [4] 杨雪,胡应模等. 电气石等粉体表面改性的研究进展 [J]. *中国非金属矿工业导刊* 2010, 6: 18—21.
Yang X, Hu Y M et al. Recent developments of tour-

- maline powder surface modification [J]. China Non-metallic Mining Industry Herald 2010 6: 18—21.
- [5] 王平, 杜高翔等. 超细电气石粉体的表面改性试验研究, [J]. IM&P 化工矿物与加工 2010 6: 17—19.
Wang P, Du G X, *et al.* Surface modification of super-fine tourmaline powder [J]. IM&P Industry Minerals & Processing 2010 6: 17—19.
- [6] 张占平, 齐育红等. 海洋底栖硅藻在电气石涂层上的附着行为 [J]. 中国表面工程 2011 24(6): 53—57.
Zhang Z P, Qi Y H, *et al.* Settlement Behavior of marine benthic diatoms on tourmaline coatings [J]. China Surface Engineering 2011 24(6): 53—57.
- [7] 李珍, 陈文, 王雪琴, 杨密纯. 电气石吸附 Cu(II), As(III), F⁻ 影响因素及机理研究 [J]. 矿物岩石, 2007 27(4): 8—12.
Li Z, Chen W, *et al.* Study on the mechanism and affecting factors of tourmaline adsorption on Cu²⁺, As(III), F⁻ [J]. Mineral Petrol 2011 24(4): 8—12.

编辑: (段玉琴)