

水性抗菌耐污氟碳涂料的研究

崔学军^{1,2}, 刘春海^{1,2}, 杨瑞嵩^{1,2}, 林修洲^{1,2}, 龚敏^{1,2}

(1. 四川理工学院材料与化学工程学院, 四川 自贡 643000; 2. 材料腐蚀与防护四川省重点实验室, 四川 自贡 643000)

摘要:以水性氟碳涂料为基础涂料, 添加 nano-TiO₂/Ag 复合型抗菌剂, 在金属表面获得了一种抗菌、耐污涂层。详细地研究了复合抗菌剂用量对涂层杀菌率、接触角、耐污性能的影响, 确定抗菌剂的含量为 3% 时, 涂层具有良好的耐污、抗菌综合性能。通过对涂层表面形貌的微观表征, 证实添加抗菌剂后, 涂层表面均匀分布了一层纳米颗粒, 使得涂层具有良好的耐污、抗菌性能。通过性能检测, 表明制备的水性抗菌、耐污氟碳涂料, 具有良好的理化性能, 可以用于金属表面的装饰和防护。

关键词:水性涂料; 抗菌; 耐污; 纳米二氧化钛; 氟碳乳液

中图分类号:TQ630

文献标识码:A

引言

在水性涂料中添加低表面能抗菌剂, 制备适合金属表面涂装的水性抗菌耐污涂料, 具有广阔的应用前景和市场价值^[1-3]。

目前所用的抗菌剂主要有天然抗菌剂、有机抗菌剂和无机抗菌剂三大类^[4]。天然抗菌剂如芥末、蓖麻油等, 使用简便但抗菌作用有限; 有机抗菌剂如季铵盐类、山梨酸等, 它们的杀菌速度快, 开发和使用技术成熟, 但稳定性和长效性差; 无机抗菌剂主要是银系抗菌剂和具有光催化作用物质, 如纳米 TiO₂、纳米 ZnO 等。银离子抗菌剂价格昂贵, 而纳米 TiO₂ 具有自身无毒、无味、无刺激性、热稳定性与耐热性好、不燃烧, 可降解性等优点, 成为开发研究的热点之一, 但是它需要光源照射。因此很多学者致力于复合型抗菌剂的研发^[1,5], 如无机-有机复合、Ti-Ag 复合、Cu-Zn 复合等。实验中采用具有优良抗菌性的纳米 TiO₂/Ag、银复合抗菌剂, 通过添加工艺的研究, 制备水性抗菌、耐污氟碳涂料。

1 实验

1.1 材料

金属基材为马口铁; 抗菌剂(nano-TiO₂/Ag 复合

型); 水性氟碳乳液(固含量 45%)。

1.2 制备方法

首先, 在分散缸中加入水、分散剂和适量消泡剂, 低速搅拌均匀; 然后缓慢加入复合抗菌剂和填料, 高速分散 30 min 后, 在砂磨机内研磨 30 min 至无颗粒; 在低速搅拌下缓缓加入氟碳乳液, 低速搅拌 60 min, 使粉料与乳液及剩余的助剂混合均匀。涂料参考配方, 见表 1。填料主要包括钛白粉和高岭土。

表 1 涂料参考配方(总量:100)

名称	氟碳乳液	填料	抗菌剂	分散剂	润湿剂/ 消泡剂	水
质量分数/ wt. %	45-55	25-30	0-5	0.3-0.5	适量	10-30

1.3 测试与表征

1.3.1 表面形貌

采用扫描电镜(SEM JSM 6360 LV)对涂层的表面形貌进行表征。

1.3.2 接触角

使用 GS-X150 接触角测量仪(南京覃思科技有限公司)对涂层接触角进行测试。

1.3.3 耐污性测试

将碳素墨水滴在涂层表面上, 室温静置 48 h, 然后用棉球擦拭, 考察涂层的耐污性。将涂层耐沾污性分为

收稿日期:2011-12-06

基金项目:四川理工学院人才引进基金(2011RC02);材料腐蚀与防护四川省重点实验室开放基金(2011CL08)

作者简介:崔学军(1978-),男,内蒙古赤峰人,讲师,博士,主要从事金属材料腐蚀与防护方面的研究,(E-mail)cxj_2046@163.com

5级,0代表没有效果;1代表有一定效果,但酒精擦拭后仍有明显痕迹;2代表酒精擦拭后有较浅痕迹;3代表清水冲洗有很浅痕迹,酒精擦拭后无痕迹;4代表清水冲洗后无痕迹。

1.3.4 涂层抗菌测试

实验采用菌落计数法对涂层的抗菌性能做定量检测。配制牛肉膏蛋白胨琼脂培养基并灭菌后,倒入已灭菌的培养皿中制得平板备用。用无菌生理盐水将大肠杆菌菌种配成 103 cfu/mL 左右的菌液,并用平板计数法测定活菌数 N (cfu/mL);用无菌移液管吸取菌液滴于涂层上,与涂层接触若干时间后,再吸取菌液滴于平板上,用无菌三角棒涂布均匀。将平板移至 37 °C 恒温培养箱中培养 12 h 后,取出计算平板上的菌落数,得到与涂层接触若干时间后的活菌数 N_1 (cfu/mL)。灭菌率的计算公式为:

$$\text{灭菌率}(n\%) = [(N - N_1) / N] \times 100\%$$

1.3.5 理化性能测试

理化性能测试分别按国家标准执行,标准详见文件 GB/T 1720 - 1989、GB/T 1731 - 1993、GB/T 1732 - 1993 和 GB/T 6739 - 1996。

2 结果与分析

2.1 涂层抗菌性能

图1是涂层抗菌性与抗菌剂含量的关系,可见涂层的杀菌率随抗菌剂含量的增加而增大。抗菌剂含量在 0 ~ 2% 范围内时,抗菌率几乎是直线增加,与抗菌剂含量呈近似的线性关系;当抗菌剂含量在 2% ~ 4% 范围时,抗菌率增加趋于平缓,约在 90% 左右。图中的变化关系表征了在不同抗菌剂含量下涂料涂层的杀菌性能,从图1中比较,当抗菌剂含量在 3% 左右时,涂层具有较高的杀菌率,可以确定为最佳用量。

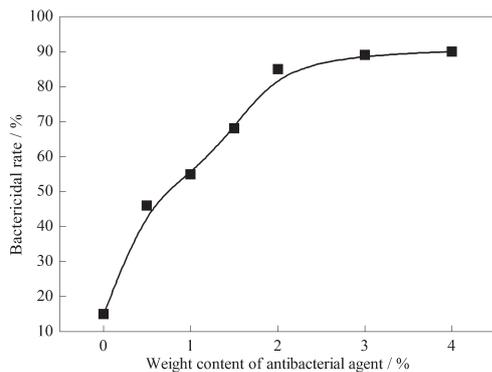


图1 涂层抗菌率与抗菌剂含量的关系

2.2 涂层耐污性能

纳米二氧化钛,不但具有良好的杀菌抗菌能力,而且由于纳米效应,还具有优异的自洁耐污性能^[6-7]。由于实验中选用的无机抗菌剂中含有纳米二氧化钛,因此,我们对涂层的耐污性能进行了测试,见表2。与未引入抗菌剂的涂层比较,引入 0.5% ~ 3% 的抗菌剂,涂层均具有一定的耐污性能,尤其是含量在 1.0% ~ 3% 范围内,耐污性能达到了 4 级。因此,当涂层在使用中沾有污染物时,可以用清水或酒精很容易的擦洗掉,而保持原来的良好外观。

表2 不同抗菌剂含量涂层的耐污性能

抗菌剂 (wt. %)	0	0.5	1.0	1.5	3	5
耐污级别 (级)	2	3	4	4	4	1

2.3 涂层的自洁性能

在涂料中引入纳米二氧化钛,由于纳米粒子的存在,涂层具有一定的疏水性能^[8]。因此,可以通过接触角的测量,表征涂层的自洁性能。图2是涂层对水的接触角随抗菌剂含量的变化。未添加抗菌剂,涂层的接触角在 43° 左右,从图3(a) (抗菌剂含量 0) 可见,水滴在表面已经铺展润湿。抗菌剂含量在 0.5% ~ 2% 范围内时,涂层的接触角随着含量的增加而递增,说明纳米抗菌剂在涂料中分布均匀,形成的涂层表面具有一定的纳米粒子,提高了涂层的疏水性能。当含量在 2% ~ 4% 范围内时,涂层的接触角增加到 80° 左右,从图3(b) (抗菌剂含量 4%) 中可见到水滴在涂层表面不易扩展,涂层已经具有一定的疏水性能,提高涂层的耐污性能。而且,接触角在这个范围内变化不大,说明此时的抗菌剂对涂层的接触角的用量达到了峰值,如果用量继续增加,可能会由于纳米粒子在涂料中的分散度下降,形成的涂层表面存在大量的亲水基团,导致涂层对水的接触角下降^[9],不利于提高涂层的耐污性能。

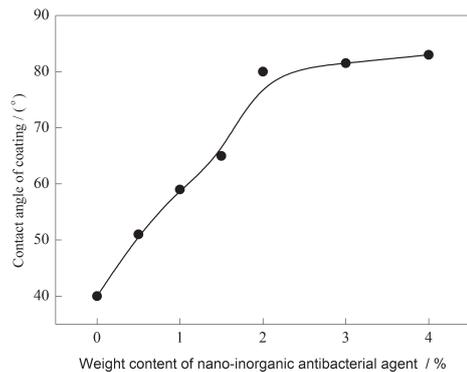


图2 涂层接触角与抗菌剂含量的关系

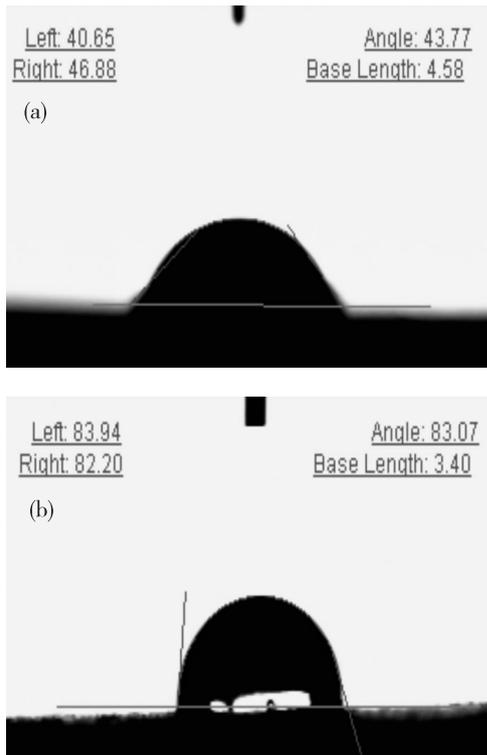


图 3 不同抗菌剂含量涂层的接触角

2.4 涂层的表面形貌

图 4 是添加抗菌剂前后涂层的表面形貌。未添加抗菌剂的涂层,表面光滑、致密、平整(图 4(a));而添加抗菌剂的涂层,表面均匀地分布一层致密的纳米粒子,这也说明了添加抗菌剂的涂层具有耐污、抗菌性能的原因。这种水性的纳米面漆,当喷涂或者刷涂到粗糙的底涂层之上时,可以随溶剂水的流动,渗入底涂层,起到填充作用;同时,纳米粒子在表面粘结剂的交联作用下,形成具有纳米效应的多功能涂层,封闭底涂层的同时,能够提高涂层的耐腐蚀性、耐久性、耐磨性等综合理化性能^[10-11]。

2.5 涂层的理化性能

表 3 是涂层的理化性能检测结果,表明涂层的理化性能达到甚至超过技术指标中的要求。可见制备的水性抗菌、耐污氟碳涂料,具有良好的理化性能,可以用于金属表面的装饰和防护。

表 3 涂层的理化性能检测

项目	方法	技术指标	检测结果
附着力(级)	画圈法	≤3	≤1
柔韧性(mm)	180 度弯曲	≤3	≤3
硬度	铅笔硬度	≥5H	≥7H
耐冲击性(kg.cm)	重锤法	≥20 无起皱,无脱落	50 良好

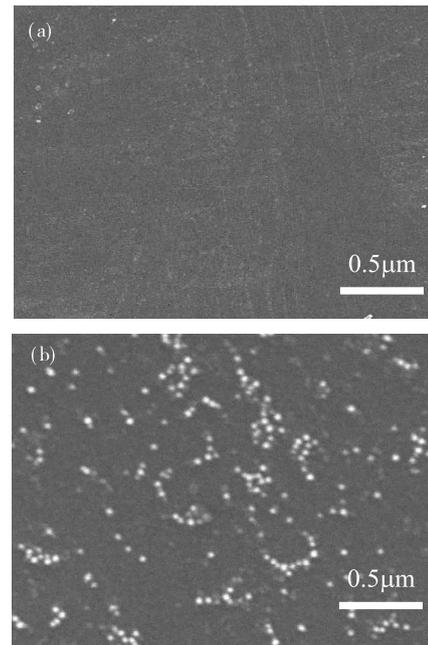


图 4 涂层表面添加抗菌剂前后的微观形貌

3 结 论

- (1) nano-TiO₂/Ag 复合型抗菌剂的添加量为 3% 时,涂料涂层具有良好的抗菌、耐污性能。
- (2) 添加纳米抗菌剂后,涂层表面获得了一层致密且分布均匀的纳米粒子,提高了涂层的抗菌、耐污性能。
- (3) 涂层具有良好的理化性能,可以用于金属表面的装饰和防护。

参 考 文 献:

[1] 谭生,郭军红,崔锦峰,等.抗菌涂料的研究现状及发展趋势[J].中国涂料,2011(2):16-20.

[2] 袁麟.不锈钢表面 TiO₂ 涂层的制备及其性能研究[D].武汉:武汉科技大学,2009.

[3] Li Guojun, Cui Xuejun, Ren Ruiming. Preparation and properties of the organic-inorganic composite coating on aluminum alloy[J].Materials Science Forum Vols,2011, 675-677:1197-1200.

[4] 苏学军,王建军.抗菌剂在抗菌涂料中的应用进展[J].天津化工,2007,21(4):4-7.

[5] 杨超,王云普,郭金山,等.环境友好型纳米银/氟碳抗菌涂料的研究[J].现代涂料与涂装,2008,11(2):21-23.

[6] Shen G X,Chen Y C,Lin L,et al.Study on a hydrophobic nano-TiO₂ coating and its properties for corrosion protection of metals[J].Electrochimica acta,2005,50:5083-

- 5089.
- [7] 崔学军,李国军,董洪亮,等.铝合金表面不燃有机-无机复合涂层的制备与表征[J].材料科学与工程学报,2009,27(5):704-708.
- [8] 周向东,钟明强.载银纳米 TiO₂ 表面改性对抗菌涂料性能的影响[J].材料科学与工程学报,2011(2):33-37.
- [9] 张立德,牟季美.纳米材料和纳米结构[M].北京:科学出版社,2001.
- [10] 杨立红,刘福春,韩恩厚.纳米氧化锌改性聚氨酯复合涂层的防腐性能[J].材料研究学报,2006,20(4):354-360.
- [11] 贺天姝.纳米 TiO₂ 抗菌材料及抗菌涂料的研究[D].沈阳:沈阳建筑大学,2011.

Preparation on a Water-based Fluorocarbon Paint with Stain Resistance and Antibacterial Properties

CUI Xue-jun^{1,2}, LIU Chun-hai^{1,2}, YANG Rui-song^{1,2}, LIN Xiu-zhou^{1,2}, GONG Min^{1,2}

- (1. School of Material and Chemical Engineering, Sichuan University of Science & Engineering, Zigong 643000, China;
2. Key Laboratory of Material Corrosion and Protection of Sichuan Colleges and Universities, Zigong 643000, China)

Abstract: A water-based fluorocarbon paint was prepared via mixed nano-TiO₂/Ag compound type antibacterial agent into fluorocarbon emulsion, and the obtained coating is of stain resistance and antibacterial properties on the metal surface. The effects of weight content of antibacterial agent on antibacterial and stain resistance properties as well as contact angle. The better content of the antibacterial agent is determined as 3%. The microstructure of coating was characterized by scanning electron microscope (SEM). The analysis results show that the surface is uniform distributed a layer of nano-particles, which makes the coating good stain resistance and antibacterial properties. The physicochemical properties of coatings were tested. The results conform that the coating is of good physicochemical properties and may be applied to finishing and protection fields for metal surface.

Key words: water-based paint; stain resistance; antibacterial propertie; nano-TiO₂/Ag; fluorocarbon emulsion