

## 膜层材料与技术

## 电泳沉积制备 TA 有机复合涂层及其性能

孟龙, 赵明昕, 潘凯, 朱叶, 魏玮, 李小杰, 刘晓亚

(江南大学 化学与材料工程学院, 江苏 无锡 214122)

**摘要:** **目的** 通过便捷的共混方式在聚合物涂层中引入单宁酸 (TA) 锚定涂层, 并改善涂层性能, 提供新颖、简单的水性聚合物涂层固定及增强方法。 **方法** 通过简单的溶解分散方式将 TA 混入聚合物自组装成的纳米粒子分散液中, 并采用阴极电泳在裸钛表面制备 TA 复合涂层。通过扫描电子显微镜对涂层形貌进行分析。通过超景深显微镜粗糙度测定、铅笔硬度测试、划格法附着力测试、浸泡法等, 分别评价 NP-TA<sub>x</sub> 复合涂层的厚度、粗糙度、硬度、附着力、耐久性等性质。最后通过防污测试评价 TA 复合对聚合物涂层防污性能的影响。 **结果** 成功合成了一种两性离子型水性聚合物 PIDS, 并自组装成纳米粒子, 粒子呈球形形貌, 粒径约 184.8 nm。将纳米粒子与 TA 混合后, 成功通过阴极电泳技术在钛表面制备复合涂层, 通过调节沉积电压和时间可以获得不同厚度及表面微结构的涂层表面, 涂层制备简便可控。制备 NP-TA<sub>x</sub> 复合涂层后, TA 提高了涂层的成膜性, 涂层表面结构变得更为平整。NP-TA<sub>x</sub> 复合涂层的附着力由 NP 的 2 级增加到 0 级, 硬度由 NP 的 HB 上升为 1H, 稳定性也大幅提升。通过防污测试表明, TA 复合的两性离子涂层对蛋白质和细菌仍具有良好的防污效果, 表明 TA 复合不会影响涂层现有性质。 **结论** TA 与水性聚合物纳米粒子复合制备涂层, 可大大提升聚合物涂层综合性能, 是一种新颖、简单而且有效的水性聚合物涂层固定及增强途径。

**关键词:** 阴极电泳沉积; 单宁酸; 纳米粒子; 复合涂层; 附着力; 防污

**中图分类号:** TQ630 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2019)05-0232-07

**DOI:** 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2019.05.034

## Preparation and Properties of TA Composite Coating by Electrodeposition

MENG Long, ZHAO Ming-xin, PAN Kai, ZHU Ye, WEI Wei, LI Xiao-jie, LIU Xiao-ya

(School of Chemical and Material Engineering, Jiangnan University, Wuxi 214122, China)

**ABSTRACT:** The work aims to introduce tannic acid (TA) into the waterborne copolymer coating to anchor and improve coating properties by convenient mixing method so as to provide a novel and simple method of anchoring and reinforcing aqueous polymer coatings. TA was mixed into a self-assembled nanoparticle solution of the synthesized zwitterionic polymer by simple dissolution and dispersion method, and was deposited on bare titanium by cathodic electrodeposition to form TA composite coatings. The morphology of the coating was analyzed by SEM and the thickness, roughness, hardness, bond strength and durability of NP-TA<sub>x</sub> composite coatings were evaluated by ultra-depth microscopy, pencil hardness test, cross-hatch test and im-

收稿日期: 2018-11-03; 修订日期: 2019-02-11

Received: 2018-11-03; Revised: 2019-02-11

基金项目: 国家自然科学基金 (51573073); 江苏省研究生科研创新计划项目 (KYCX17\_1431)

Fund: Supported by the National Nature Science Foundation of China (51573073) and Jiangsu Postgraduate Scientific Research and Innovation Plan Project (KYCX17\_1431)

作者简介: 孟龙 (1989—), 男, 博士研究生, 主要研究方向为电泳沉积构建金属表面功能涂层。

Biography: MENG Long (1989—), Male, Doctoral candidate, Research focus: functional coating of metal surface and electrodeposition.

通讯作者: 刘晓亚 (1958—), 女, 博士, 教授, 主要研究方向为大分子胶体与先进功能涂层材料。邮箱: lxy@jiangnan.edu.cn

Corresponding author: LIU Xiao-ya (1958—), Female, Doctor, Professor, Research focus: macromolecular self-assembly and advanced functional coating materials. E-mail: lxy@jiangnan.edu.cn

mersion method. Finally, the effect of introduced TA on the antifouling performance of zwitterionic-based coating was evaluated by antifouling test. The zwitterionic-based polymer PIDS was successfully synthesized and self-assembled into nanoparticles with a spherical morphology and a particle size of about 184.8 nm. After nanoparticles were with TA, the composite coating was successfully prepared on titanium by cathodic electrophoresis. The different thicknesses and surface microstructures of composite coating could be obtained by adjusting the deposition voltage and time, which indicated that the preparation method was simple and controllable. After the preparation of NP-TA<sub>x</sub> composite coating, TA improved the film formation of the coating, which made surface structure of composite coating more flat and uniform. The bond strength of coating increased from 2 to 0 level and the hardness increased from HB to 1H. The stability of the coatings was also greatly increased. Subsequent, the results of antifouling test showed that the TA composite coating still had good antifouling effect against proteins and bacteria, which indicated that TA composite deposition would not affect the existing properties of coating. The composite deposition of TA with aqueous nanoparticles for constructing coating can effectively enhance the overall performance of the coating and is considered to be a novel, simple and effective way to anchor and enhance the coating.

**KEY WORDS:** cathodic electrodeposition; tannic acid; nanoparticles; composite coating; adhesion; antifouling

亲水性聚合物材料中,两性离子聚合物在防止生物附着、蛀蚀、污损等方面具有良好的效果,因此其常在生物医用植入或海洋防污等领域用作于界面防污材料<sup>[1-4]</sup>。但是这种亲水性材料在基材表面附着力差、易分离,常需在聚合物结构中引入锚定基团增加聚合物与基材的结合强度,如多巴胺基团、巯基基团或硅烷偶联剂基团等<sup>[5-7]</sup>。该措施将聚合物牢固锚定在各种基材表面,且适用范围广。但是聚合物合成路径冗长、复杂、条件苛刻、成本高,涂层制备过程繁琐,在使用过程中,涂层强度差、易破损,影响了涂层的防护性能和服役效果<sup>[8-9]</sup>。因此,寻求一种简单便捷、用于锚定和制备亲水性涂层材料的方法十分必要。

向两性离子聚合物有机涂层中添加锚定剂而非向链结构中引入,可有效简化聚合物合成剂涂层的锚定过程<sup>[10-11]</sup>。单宁酸(TA)是一种茶多酚,分子中含有大量的酚羟基结构,通过与基材表面形成化学链接,可牢固地附着在几乎任何基材表面,同时这种邻位多酚羟基结构可以与广泛的聚合物分子发生多种相互作用,并形成物理交联,而提升涂层的耐久性,如聚乙二醇、聚甜菜碱、聚(N-乙烷基甲酰胺)等<sup>[12-15]</sup>水性聚合物。Ren等<sup>[16]</sup>将TA与PSBMA通过层层自组装方式,制备了多层薄膜,发现加入TA锚定聚合物且通过形成氢键和离子键作用,大幅提高了涂层的稳定性。同时,TA为天然来源,面对日益严苛的环保法规,优势更加明显,这些特性使其在涂层添加剂领域有着不可限量的潜在使用价值。此外,电泳沉积作为涂层制备的一种高效方式,结合电泳技术可进一步简化和调控涂层制备过程<sup>[17-20]</sup>。

实现亲水性聚合物表面锚定的方法有很多<sup>[5-7]</sup>,但TA作为涂层添加剂的研究并不多见。TA与广泛的水性聚合物材料均有良好的兼容性<sup>[21-22]</sup>,且作为一种环保的植物多酚,在各种基材表面都具有优秀的粘附能力,从TA结构上看还具备潜在的涂层增强能力,

是一种潜在的、有价值的涂层材料。文中合成了一种两性离子型水性聚合物并组装呈纳米粒子,并利用阴极电泳技术制备TA复合涂层,研究TA复合引入对涂层附着力、硬度、粗糙度等性能的影响,验证TA作为涂层添加剂的可行性,以实现通过一种简单的复合方式实现亲水性聚合物涂层的锚定与增强。

## 1 实验

### 1.1 实验原料

所用主要原料包括:单宁酸(TA)、甲基丙烯酸二甲氨基乙酯(DMA)、丙烯酸异冰片酯(ISA)、丙磺酸内酯、偶氮二异丁腈(AIBN),均购至阿拉丁试剂公司(上海);乙醇、二氧六环,均由中国国药试剂有限公司提供。纯钛片(1 cm×3 cm)由冠跃金属材料有限公司生产。

### 1.2 钛片表面处理

钛片的前处理流程为:钛片置于乙醇中清洗→水冲洗→乙醇中清洗→丙酮中清洗→乙醇和丙酮重复清洗3次→晾干备用。

### 1.3 试样制备

称取单体ISA(4.167 g, 20 mmol)、DMA(3.144 g, 20 mmol)溶解于20 mL的二氧六环中,再加入引发剂偶氮二异丁腈0.064 g,通氮气除氧30 min,65℃下反应24 h。反应结束后在石油醚中反复沉淀3次,真空干燥后获得备用聚合物P(ISA-co-DMA)(简称:PID)。再称取2 g备用聚合物PID溶解于20 mL二氧六环中,加入0.55 g丙磺酸内酯,室温下反应12 h后旋蒸除去部分溶剂,并于去离子水中透析3 d,得到约10 mg/mL的PIDS水性纳米粒子分散液(NP)。固体PIDS样品由纳米粒子溶液冷冻干燥得到。合成见图1。

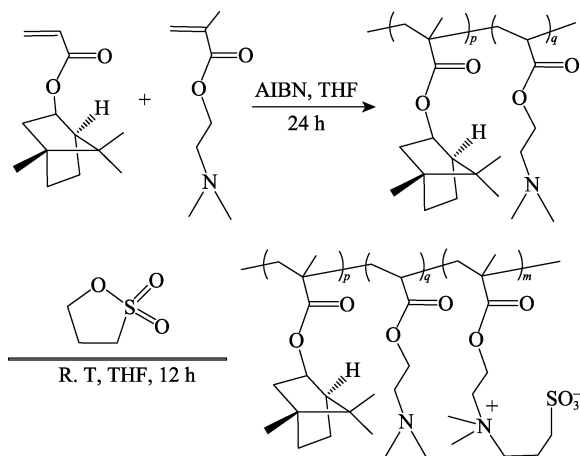


图1 双亲性无规聚合物 PIDS 的合成路径

Fig.1 Synthesis route of amphiphilic random copolymer PIDS

将水性 PIDS 纳米粒子分散液 (NP) 与等体积不同浓度的单宁酸水溶液 (0.1、0.5、1.0 mg/mL) 搅拌混合, 搅拌 30 min 稳定后得到约 5 mg/mL 的混合溶液, 并将其用作电泳液, 分别用 NP-TA<sub>x</sub> 表示 ( $x=0$ 、0.1、0.5、1.0)。然后以备用的钛片为阴极, 铂片为对电极, DC 电源为 Power BC (600EN), 沉积过程中控制沉积电压、沉积时间在钛片表面阴极电泳制备 TA 复合涂层 NP-TA<sub>x</sub>。

#### 1.4 测试方法

1) 红外光谱测试: 将备用聚合物 PID、聚合物 PIDS 在红外灯下进一步干燥 30 min, 再取出样品通过全反射红外光谱仪 (美国, Nicolet iS50 FTIR) 进行扫描, 即可得到聚合物的红外图谱。

2) 核磁表征: 将极微量的聚合物 PID 和 PIDS 加入到核磁管内, 以氘代试剂 DMSO-d<sub>6</sub> 为溶剂, 充分震荡溶解样品, 而后采用核磁共振氢谱仪 (400 MHz, Bruker MSL-300) 进行扫描测试。

3) 紫外可见分光光度计测试: 取一定量的聚合物 PID、PIDS 和 TA 溶解于乙醇中, 然后将待测样品置于 1 cm 比色皿中, 其中以乙醇作为参比溶液, 在 25 °C 条件下进行光谱扫描, 扫描波长范围为 180~650 nm。

4) 形貌测试: 将不同涂层固定在样品台上, 然后在各表面进行喷金处理, 而后使用扫描电子显微镜 (日本, S-4800) 在 2.0 kV 下扫描观察; 用超景深显微镜 (香港, VHX-1000) 观察样品表面 3D 形貌。

5) 涂层参数测定: 参照 GB/T 6739—2006 测试 NP-TA<sub>x</sub> 复合涂层的铅笔硬度。参照 GB/T 9286-1998 采用划格法测试 NP-TA<sub>x</sub> 复合涂层的附着力。使用 Elcometer 456 膜层测厚仪 (英国) 测试 NP-TA<sub>x</sub> 复合涂层的厚度。

6) 涂层稳定性测试: 将不同涂层样品裁剪成尺寸为 1 cm×1 cm 相同大小的矩形片, 分别浸泡在等体

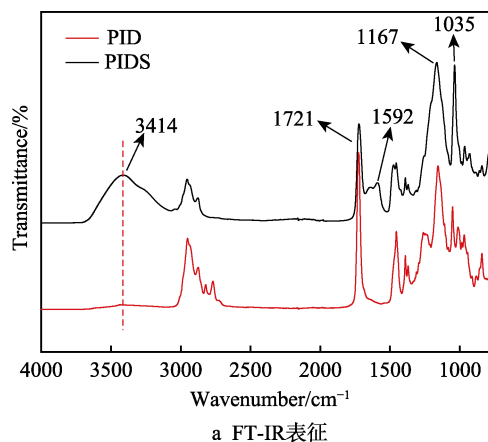
积的 PBS 溶液中, 浸泡 1、3、7、14、21、30 天等不同时间点取出, 观察涂层完整性, 以表征涂层长效耐久性。同时对浸泡的涂层样品分别称重, 在 1 周和第 3 周的时间节点上取出样品, 烘干至衡重称重, 并计算涂层质量保有率 (涂层初始净质量/浸泡后涂层净质量×100%), 衡量涂层耐盐性。

7) 防污测试: 选用牛血清蛋白、大肠杆菌和金黄色葡萄球菌作为表征测试对象。根据文献常见测试方法与操作步骤, 测定 NP-TA<sub>x</sub> 涂层样品的防污性能, 以裸钛为对照样。

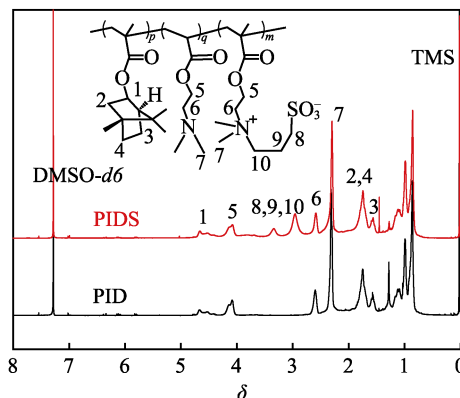
## 2 结果及分析

### 2.1 聚合物结构表征

通过红外光谱对两性离子型聚合物 PID 和 PIDS 的特征官能团进行表征, 测试结果如图 2 所示。从 PID 的图谱 (图 2a) 可以看出, 1721 cm<sup>-1</sup> 处峰为 C=O 的特征吸收峰; 1167 cm<sup>-1</sup> 和 1035 cm<sup>-1</sup> 处峰分别为聚合物链中 C—N 键和 C—O 键特征吸收峰。而在磺化处理, PIDS 聚合物的红外图谱中于 3414 cm<sup>-1</sup> 和 1592 cm<sup>-1</sup> 处出现新的特征吸收峰, 分别对应磺酸



a FT-IR表征



b 核磁表征

图2 两种无规聚合物 PID 和 PIDS 的红外谱图和核磁氢谱

Fig.2 FT-IR spectroscopy (a) and NMR spectra (b) of random copolymers PID and PIDS

根与水多分子缔合吸收峰和 S=O 键特征吸收峰, 这新峰的出现说明聚合物磺化成功制备得到两性离子型聚合物 PIDS。采用核磁氢谱对聚合物结构进一步进行表征, 以 DMSO-d<sub>6</sub> 为溶剂, 结果见图 2b。聚合物 PID 的谱图中在相对位移  $\delta$  为 4.09、2.59 和 2.30 处出现聚合物链中 DMA 基团上 5、6 和 7 氢的化学位移峰。而在  $\delta$ =4.66、1.75 和 1.56 为聚合物链中 ISA 基团上 1、2、3 和 4 氢的化学位移峰, 这说明预聚合物合成成功。更重要的是在 PIDS 谱图中,  $\delta$ =3.34~2.96 处新出现 2 个磺酸根上 8、9、10 上氢的特征化学位移峰, 这说明通过磺化反应成功合成目标两性离子型聚合物 PIDS。通过计算  $\delta$ =3.34、2.96 和 2.30 处峰面积, 可以得到磺化程度为 82.2%。

## 2.2 NP-TA<sub>x</sub>复合涂层的制备及表征

### 2.2.1 纳米粒子沉积液表征

将两性离子型共聚物 PIDS 材料自组制备成水性纳米分散液, 图 3 为 PIDS 纳米粒子为 0.5 mg/mL 时的粒径及 TEM 分析。从图 3a 粒径分析中可以看出, 聚合物 PIDS 成功制备成了纳米粒子, 其平均粒径大小为 184.8 nm, 粒径分散系数为 0.135, 说明纳米粒子分布较为均一, 此结论进一步被 PIDS 纳米粒子的

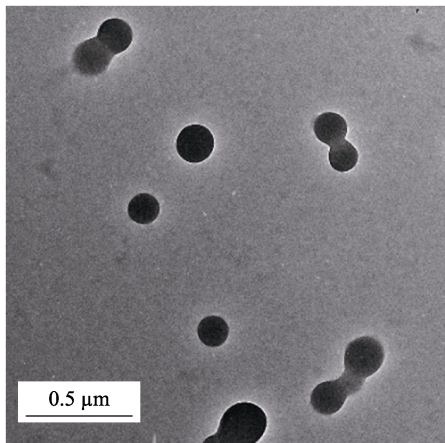
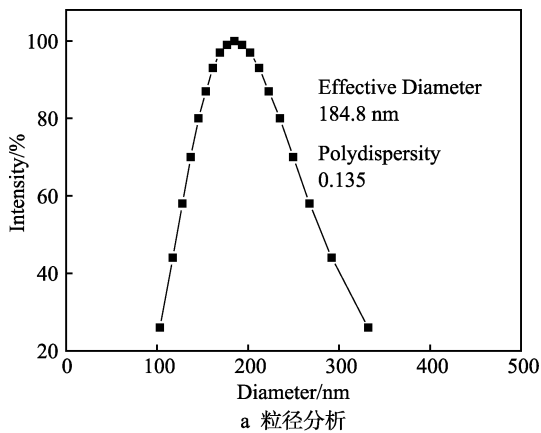


图 3 水性 PIDS 纳米粒子粒径及 TEM 表征  
Fig.3 Particle size (a) and TEM characterization (b) of waterborne PIDS nanoparticles

TEM 表征证明 (图 3b), 且粒子呈球形形貌。聚合物 PIDS 能形成水性纳米粒子分散液, 是由于在祛除良溶剂的过程中, 聚合物链段溶解性逐渐变差, 导致聚合物链逐步发生卷曲收缩, 直至将良溶剂完全被祛除, 聚合物链收缩呈球形纳米粒子, 这是一种典型的无规共聚物自组装机理。

将 PIDS 水性纳米粒子与不同浓度的 TA 水溶液按体积比 1 : 1 混合, 作为阴极电泳沉积液, 制备 TA 有机复合涂层。TA 分子结构中含有大量的酚羟基, 是一种理想的具有表面锚定能力的分子结构, 能有效增强与各种基材的界面结合力。同时, 这种多酚羟基结构易与大分子中含有的杂原子基团 (如醇、酸、胺等基团) 形成静电相互作用或离子键相互作用, 这种多重相互作用可与大分子链形成三维网络交联结构, 从而构建一种有机三维物理交联的 NP-TA<sub>x</sub> 复合涂层, 增强涂层机械性能。通过紫外表征确认 TA 与 PIDS 水性纳米粒子相互作用, 如图 4 所示。可以看出, TA 两个特征峰均发生红移, 而 PIDS 纳米粒子溶液无明显的紫外吸收, 这种现象证实 TA 与 NP 存在相互作用。TA 混入对 PIDS 纳米粒子溶液行为的影响见表 1, 增加 TA 浓度, 纳米粒子粒径略增加, 这是 TA 与纳米粒子表面基团作用后吸附 TA 导致, 且所有混合样品均带正电荷, 适用于阴极电泳沉积。

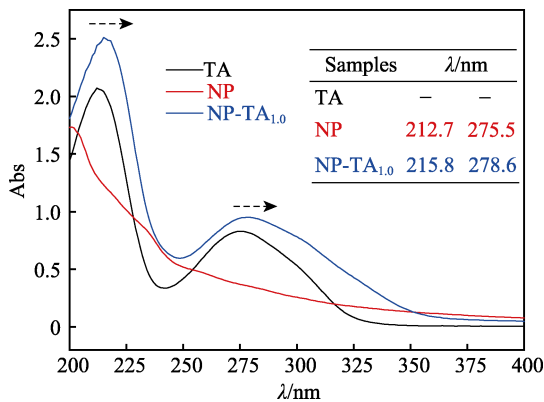


图 4 不同样品的紫外表征  
Fig.4 UV-vis spectroscopy of different samples

表 1 阴极电泳沉积液的相关参数  
Tab.1 Related parameters of cathodic electrodeposition solution

Simplex	TA concentra- tion/(mg·mL <sup>-1</sup> )	Particle size /nm	Polydis- persity	Surface charge/mV
NP	0	184.8	0.135	43.75
NP-TA <sub>0.1</sub>	0.1	186.1	0.110	40.56
NP-TA <sub>0.5</sub>	0.5	186.8	0.112	43.63
NP-TA <sub>1.0</sub>	1.0	188.2	0.137	42.49

### 2.2.2 NP-TA<sub>x</sub>复合涂层性质

将 TA 与 PIDS 纳米粒子的不同混合溶液作为阴极电泳液在钛合金表面制备涂层材料 (见图 5a)。



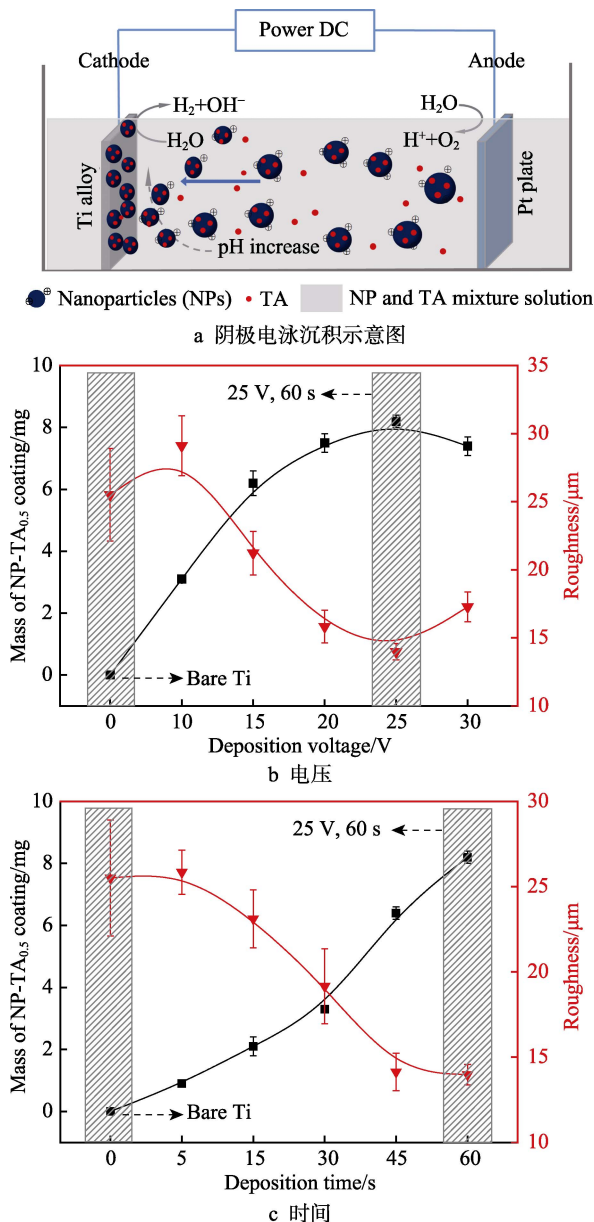


图5 阴极电泳沉积机理示意图和不同沉积条件探究  
Fig.5 Mechanism diagram of cathodic electrodeposition and exploration of different deposition conditions: a) cathodic electrophoresis deposition diagram; b) voltage; c) time

以钛片为阴极, 铂片为阳极, 带正电 PIDS 纳米粒子在外加电场作用下向钛片表面泳动, 由于水的电解, 阴极附近产生  $\text{OH}^-$ ,  $\text{OH}^-$  中和 PIDS 纳米粒子正电荷, 而促使沉积体系絮凝、沉降并逐渐累积在钛基材表面。TA 通过与 PIDS 纳米粒子表面的相互作用和絮凝过程被均匀带入到涂层中形成 NP-TA<sub>x</sub> 复合涂层。从这种沉积过程可以看出, 改变沉积电压和时间这两个因素会得到不同性质的表面涂层, 图 5b、c 是在不同沉积电压和时间下, 所制备的 NP-TA<sub>0.5</sub> 涂层的质量和粗糙度变化曲线。可以看出, 随着电压和时间的增加, NP-TA<sub>0.5</sub> 涂层净质量逐渐增加, 粗糙度整体呈降低趋势。这是因为, 过高的电流导致粒子沉积过快, 粗糙度上升, 而沉积到达一定时间后粗糙度趋于稳

定。本文中最佳条件采用最高沉积质量和最低粗糙度时对应的电泳和电流, 即沉积电压和沉积电流分别为 15 V 和 60 s。总的看来, 这些结果也表明利用电泳技术制备涂层, 可以通过调节沉积条件得到不同厚度、表面微结构的涂层材料, 涂层制备高效、简单且可控。

复合涂层 NP-TA<sub>x</sub> 采用最佳电泳沉积条件制备, 通过 SEM 对 NP-TA<sub>x</sub> 复合涂层和裸钛片对照组表面微观形貌进行表征, 如图 6 所示。从图 6a 可以看出, 裸钛表面较为粗糙, 为典型的金属表面微结构; 电泳涂覆后, 涂层表面粗糙度明显降低, 其中 NP 涂层(图 6b) 含有大量气孔, 这是由于电泳沉积过程中电解水产生气泡, 破坏了涂层的完整性。TA 复合后, NP-TA<sub>0.1</sub> 和 NP-TA<sub>0.5</sub> 气孔消失, 原因是 TA 的酚羟基消耗了阴极附近电解产生的  $\text{OH}^-$ , 稳定了阴极电泳沉积过程, 而且 TA 通过与 PIDS 纳米粒子表面基团形成的相互作用, 较大地改善了涂层的成膜性, 从而导致涂层粗糙度随着 TA 含量增加, 而进一步降低。此外值得注意的是, TA 浓度过高 (>1.0 mg/mL) 会引起沉积液在稳定一段时间后沉降, 不利于电泳涂装。总得来看, 适量的 TA 复合能较大改善涂层表面形貌。

表 2 为不同涂层样品表面性质与性能的统计结果。可以看出, TA 的加入使 NP-TA<sub>x</sub> 涂层厚度逐渐增加, 粗糙度降低, 进一步表明 TA 能够稳定沉积过程和增加成膜性。根据标准测试方法, 涂层铅笔硬度从 NP 的 HB 增强到 NP-TA<sub>0.5</sub> 的 1H, 附着力从 NP 的 2 级增强到 NP-TA<sub>0.5</sub> 的 0 级, 说明 TA 杂化引入后, 增强了涂层的机械性能。这是由于, TA 结构中含有多个刚性的芳香环, 增加 TA 含量, 涂层硬度增加; 同时, TA 含有大量的酚羟基, 可通过化学链接有效地锚定在基材表面, 促进涂层与基材间的附着力。此外, 涂层稳定性测试结果表明, 无 TA 的 NP 涂层快速剥离, 引入 TA 分子后涂层耐久性大幅提高, 而且随着 TA 含量增加, 涂层耐久性也明显增加。由于所使用聚合物为两性离子型, 其应用领域主要为抗生物粘附, 因此耐盐性是两性离子型涂层的重要指标。从涂层的耐盐性可以看出, 相对于 NP 涂层, NP-TA<sub>0.5</sub> 复合涂层在 PBS 中浸泡 3 周时保有率仍有 (60±5)%, 对于亲水性两性离子型涂层而言, TA 复合明显增强了涂层耐盐性。复合涂层耐久性和耐盐性的增强是由于 TA 中酚羟基与多个 PIDS 纳米粒子表面基团 (叔胺基团、两性离子基团) 间发生氢键和离子键相互作用, 而形成三维物理交联网络, 这种交联程度大幅增加了涂层的稳定性、硬度等, 对提高涂层综合性能和服役效果有益。同时, TA 复合涂层表面酚羟基基团增多, 亲水性略微增加, 这是由于酚羟基基团含量增加导致的。总得来说, TA 复合后涂层综合性随着 TA 含量的增加而增强。

综上所述, 水性聚合物纳米粒子 PIDS 可以通过与 TA 复合沉积的方式固定在基材表面, 利用 TA 与

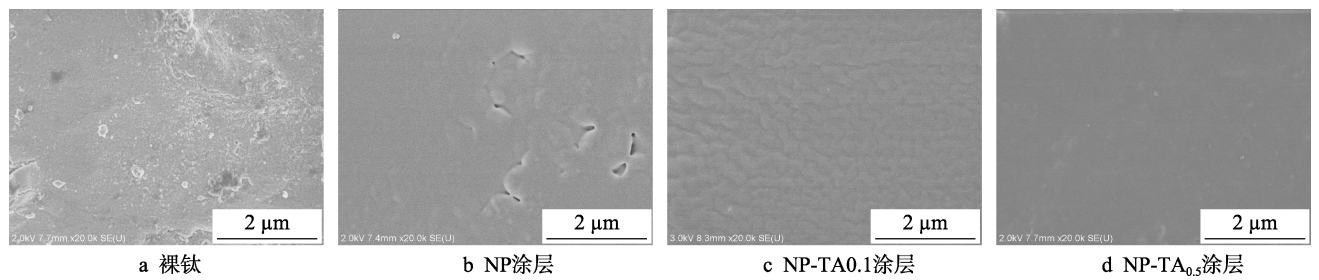


图 6 电泳涂层的表面形貌（最佳沉积条件：20 V，60 s）  
Fig.6 Surface morphology of electrophoretic coatings (optimum deposition conditions: 20 V, 60 s):  
a) bare Ti; b) NP coating; c) NP-TA<sub>0.1</sub> coating; d) NP-TA<sub>0.5</sub> coating

表 2 裸钛和不同涂层样品的相关性能  
Tab.2 Related parameters of bare titanium and different coating samples

Coating samples	Thickness/ μm	Roughness/ μm	Hardness	Adhesion	Contact angle/ (°)	Durability/d	Dielectric(salt) resistance	
							1 week	3 weeks
Bare Ti	0	25.5			99.6±3.4			
NP	18.8±5.1	22.8	HB	2	76.9±1.8	3	0%	0%
NP-TA <sub>0.1</sub>	25.7±3.3	17.4	1H	1	74.7±0.6	21	88±4%	3±2%
NP-TA <sub>0.5</sub>	31.5±6.2	11.6	1H	0	65.8±2.6	>30	98±2%	60±5%

粒子上的杂原子基团形成多重相互作用来增强涂层机械强度，大大提升涂层服役效果。同时这种固定方式简单方便、适用范围广，不仅适用于本文所述两性离子型纳米粒子 PIDS，与 TA 可相互作用的聚合物纳米粒子<sup>[11-16]</sup>均可实现，具备一定的通用性。结合电泳技术，还可在增强涂层的同时，实现涂层制备的可控性和高效性。总得看来，与 TA 复合沉积改善涂层综合性能是一种简单有效的途径。

2.3 NP-TA<sub>x</sub>复合涂层防污性能

图 7 为两性离子型复合涂层 NP-TA<sub>x</sub> 的防污性

能。从图 7a 可以看出，相对于裸钛，NP-TA<sub>x</sub> 复合涂层明显地抑制了牛血清蛋白的粘附，效果明显。而从图 7b 和 c 的抑制细菌粘附结果可知，裸钛表面有大量的革兰氏阴性菌（大肠杆菌）和革兰氏阳性菌（金黄色葡萄球菌）粘附，构建 NP-TA<sub>x</sub> 复合涂层后，在细菌污染 48 h 后，只有极少细菌粘附在涂层表面。这是由于两性离子基团产生了静电屏蔽作用和水化作用，有效地抑制了生物污物的粘附。这表明两性离子型纳米粒子 NP 与 TA 复合后不会改变涂层的抗粘附性质，间接说明 TA 复合涂层不会改变涂层的原有主要性质，是一种可行地构建涂层的方法。

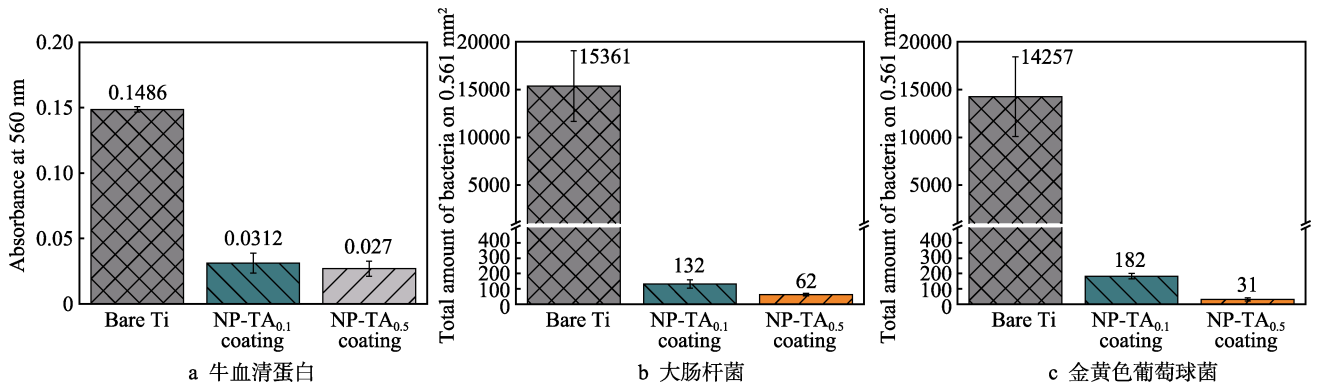


图 7 NP-TA<sub>x</sub> 复合涂层对牛血清蛋白和细菌的防污性能  
Fig.7 Antifouling performance of NP-TA<sub>x</sub> coatings against: a) BSA protein; b) *E. coli*; c) *S. aureus*

3 结论

- 1) TA 成功复合引入到涂层中，能够有效提高两性离子型涂层与基材间的附着力、硬度、耐久性和耐盐性等综合性能。
- 2) 阴极电泳中可通过调节沉积电压和时间改变涂层厚度、粗糙度等，且涂层制备简单可控。TA 复

- 合方式结合电泳沉积技术，提供了一种简单的亲水性涂层的锚定、制备和增强方法。
- 3) 涂层与 TA 复合后，并不会降低涂层对标准蛋白质和模型细菌的防污能力，说明 TA 作为涂层添加剂的可行性。
- 4) 与 TA 发生相互作用的聚合物很多，利用此途径增强涂层具有一定的适用性。

## 参考文献:

- [1] 李琪, 高昌录, 孙秀花. 两性离子聚合物防污涂层研究进展[J]. 合成材料老化与应用, 2018, 47(3): 94-99.  
LI Qi, GAO Chang-lu, SUN Xiu-hua. Research progress of zwitterionic polymer antifouling coatings[J]. Synthetic materials aging and application, 2018, 47(3): 94-99.
- [2] SCHLENOFF J B. Zwitteration: coating surfaces with zwitterionic functionality to reduce nonspecific adsorption[J]. Langmuir, 2014, 30(32): 9625-9636.
- [3] 刘红艳, 周健. 两性离子聚合物的生物应用[J]. 化学进展, 2012, 24(11): 2187-2197.  
LIU Hong-yan, ZHOU Jian. Biological applications of zwitterionic polymers[J]. Progress in chemistry, 2012, 24(11): 2187-2197.
- [4] SINGH P K, SINGH V K, SINGH M. Zwitterionic polyelectrolytes: A review[J]. E-polymers, 2007, 7(1): 1-35.
- [5] YANG W J, NEOH K G, KANG E T, et al. Polymer brush coatings for combating marine biofouling[J]. Progress in polymer science, 2014, 39(5): 1017-1042.
- [6] ALSWIELEH A M, CHENG N, CANTON I, et al. Zwitterionic Poly (amino acid methacrylate) Brushes[J]. Journal of the American chemical society, 2014, 136(26): 9404-9413.
- [7] XUAN F, LIU J. Preparation, characterization and application of zwitterionic polymers and membranes: Current developments and perspective[J]. Polymer international, 2009, 58(12): 1350-1361.
- [8] XU L Q, PRANANTYO D, NEOH K G, et al. Synthesis of catechol and zwitterion-bifunctionalized poly (ethylene glycol) for the construction of antifouling surfaces[J]. Polymer chemistry, 2016, 7(2): 493-501.
- [9] CHEN L, THERIEN-AUBIN H, WONG M C Y, et al. Improved antifouling properties of polymer membranes using a 'layer-by-layer' mediated method[J]. Journal of materials chemistry B, 2013, 1(41): 5651-5658.
- [10] VAN-BUREN J P, ROBINSON W B. Formation of complexes between protein and tannic acid[J]. Journal of agricultural and food chemistry, 1969, 17(4): 772-777.
- [11] KIM S, GIM T, KANG S M. Versatile, tannic acid-mediated surface PEGylation for marine antifouling applications[J]. ACS applied materials & interfaces, 2015, 7(12): 6412-6416.
- [12] TAKEMOTO Y, AJIRO H, AKASHI M. Hydrogen-bonded multilayer films based on poly (N-vinylamide) derivatives and tannic acid[J]. Langmuir, 2015, 31(24): 6863-6869.
- [13] SHUKLA A, FANG J C, PURANAM S, et al. Hemostatic multilayer coatings[J]. Advanced materials, 2012, 24(4): 492-496.
- [14] XU G, PRANANTYO D, ZHANG B, et al. Tannic acid anchored layer-by-layer covalent deposition of parasin I peptide for antifouling and antimicrobial coatings[J]. RSC advances, 2016, 6(18): 14809-14818.
- [15] 石甜甜, 孙家娣, 朱叶, 等. 壳聚糖/单宁酸复合胶体粒子的制备及功能涂层研究[J]. 功能材料, 2017, 48(5): 5042-5047.  
SHI Tian-tian, SUN Jia-di, ZHU Ye, et al. Multifunctional coatings fabricated from electrophoretic deposition of chitosan/tannic acid nanoparticles[J]. Journal of functional materials, 2017, 48(5): 5042-5047.
- [16] REN P F, YANG H C, LIANG H Q, et al. Highly stable, protein-resistant surfaces via the layer-by-layer assembly of poly (sulfobetaine methacrylate) and tannic acid[J]. Langmuir, 2015, 31(21): 5851-5858.
- [17] BSRA L, LIU M. A review on fundamentals and applications of electrophoretic deposition (EPD)[J]. Progress in materials science, 2007, 52(1): 1-61.
- [18] SUN J, LIU X, MENG L, et al. One-step electrodeposition of self-assembled colloidal particles: A novel strategy for biomedical coating[J]. Langmuir, 2014, 30(37): 11002-11010.
- [19] SUN J, ZHU Y, MENG L, et al. Electrophoretic deposition of colloidal particles on Mg with cytocompatibility, antibacterial performance, and corrosion resistance[J]. Acta biomaterialia, 2016, 45: 387-398.
- [20] MENG L, LI Y, PAN K, et al. Colloidal particle based electrodeposition coatings on NiTi alloy: Reduced releasing of nickel ions and improved biocompatibility[J]. Materials letters, 2018, 230: 228-231.
- [21] 李冬冬, 蔡超, 杨萌, 等. 基于单宁酸的功能材料研究进展[J]. 高分子通报, 2017(9): 10-20.  
LI Dong-dong, CAI Chao, YANG Meng, et al. Progress in the application of tannic acid to functional materials[J]. Chinese polymer bulletin, 2017(9): 10-20.
- [22] RIVERO S, GARCIA M A, PINOTTI A. Crosslinking capacity of tannic acid in plasticized chitosan films[J]. Carbohydrate polymers, 2010, 82(2): 270-276.