

基于响应面分析的聚甲基丙烯酸甲酯表面 微观生物污损超声防除研究

郑良¹, 李越凡², 赵强¹, 郑靖²

(1. 齐鲁工业大学(山东省科学院) 海洋仪器仪表研究所 山东省海洋监测仪器装备技术重点实验室, 山东 青岛 266061; 2. 西南交通大学 机械工程学院 摩擦学研究所, 成都 610031)

摘要: **目的** 基于 Box-Behnken 设计和响应面分析, 借助表面形貌表征和污损面积占比分析, 通过方程拟合和试验验证, 探究了超声时间、功率和频率对光学材料聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA) 表面海洋微观生物污损防除的影响, 为超声防污技术在海洋光学仪器水下窗口微观生物污损防除的应用上提供一定的理论依据和数据支撑。**方法** 以天然海水为介质, 采用动态培养的方法构建 PMMA 表面微观污损, 借助激光共聚焦显微镜 (CLSM), 综合单因素实验和三因素三水平 Box-Behnken 设计, 考察超声时间、超声功率、超声频率对超声防除 PMMA 表面微观污损的影响规律, 通过响应面分析获取超声频率、超声时间、超声功率之间的超声防污交互作用, 建立超声参数对防污效果的回归方程, 最后结合实际工况给出具有最佳污损防除效果的超声工作参数。**结果** 防污效果随超声频率的增加而降低, 随超声功率和超声时间的增加而提高。相对超声功率和超声时间, 超声频率对 PMMA 表面微观污损防除的影响更显著。回归方程能够很好地预测不同超声参数下的防污效果, 可用于不同污损情况下超声工况的选择设计。当超声时间为 5 min、超声功率为 40 W、超声频率为 40 kHz 时, 海水动态培养 96 h 后, PMMA 表面的微观污损超声防污效果可达到 98.63% 以上。**结论** 基于响应面分析技术, 建立超声参数对超声防污效果的回归方程, 有助于选择合适的超声工况, 从而使超声防污技术应用于海洋光学仪器水下窗口表面的微观生物污损防除。

关键词: 聚甲基丙烯酸甲酯; 水下窗口; 微观生物污损; 超声防污; Box-Behnken 设计; 响应面分析

中图分类号: TG172 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2021)04-0319-09

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2021.04.033

Research on Removal of Microfouling on Polymethyl Methacrylate Surface by Ultrasonic Antifouling Technology Based on Response Surface Analysis

ZHANG Liang¹, LI Yue-fan², ZHAO Qiang¹, ZHENG Jing²

(1. Shandong Provincial Key Laboratory of Marine Monitoring Instrument and Equipment Technology, Institute of

收稿日期: 2020-09-15; 修订日期: 2020-12-02

Received: 2020-09-15; Revised: 2020-12-02

基金项目: 山东省博士后创新项目专项资金 (201703094); 山东省重点研发计划 (2017GHY215010)

Fund: Supported by the Special Fund for the Postdoctoral Innovation Project in Shandong Province (201703094); the Key R&D Program of Shandong Province (2017GHY215010)

作者简介: 郑良 (1977—), 女, 博士, 副研究员, 主要研究方向为生物摩擦学。

Biography: ZHENG Liang (1977—), Female, Ph. D., Associate researcher, Research focus: biotribology.

通讯作者: 郑靖 (1974—), 女, 博士, 研究员, 博导, 主要研究方向为生物摩擦学。邮箱: jzheng168@home.swjtu.edu.cn

Corresponding author: ZHENG Jing (1974—), Female, Ph. D., Researcher, Doctor tutor, Research focus: biotribology. E-mail: jzheng168@home.swjtu.edu.cn

引文格式: 郑良, 李越凡, 赵强, 等. 基于响应面分析的聚甲基丙烯酸甲酯表面微观生物污损超声防除研究[J]. 表面技术, 2021, 50(4): 319-327.

ZHANG Liang, LI Yue-fan, ZHAO Qiang, et al. Research on removal of microfouling on Polymethyl Methacrylate Surface by Ultrasonic Antifouling Technology Based on Response Surface Analysis[J]. Surface technology, 2021, 50(4): 319-327.

Oceanographic Instrumentation, Qilu University of Technology (Shandong Academy of Sciences), Qingdao 266061, China;

2.Tribology Research Institute, School of Mechanical Engineering, Southwest Jiaotong University, Chengdu 610031, China)

ABSTRACT: This paper aims to investigate the effects of ultrasonic duration, power and frequency on the removal of marine microfouling on polymethyl methacrylate (PMMA) surface on the basis of Box-Behnken design and response surface analysis, by analyzing surface morphology characterization and fouling area ratio, and through the fitting equation and experimental verification, thus providing some theoretical and experimental data supports for the application of ultrasonic antifouling technology in microfouling control of underwater window in marine optical instruments. During this period, the microfouling on PMMA surface was firstly constructed by dynamic cultivation in natural seawater. Secondly, the effect laws of ultrasonic duration, power and frequency on the removal of microfouling on PMMA surface were investigated by means of the laser confocal microscope (CLSM), and by single factor experiment and three-factor three-level Box-Behnken design. Further, the ultrasonic antifouling interaction among ultrasonic frequency, ultrasonic time and ultrasonic power was obtained by response surface analysis, and the regression equation of ultrasonic parameters on antifouling effect was established. Finally, the optimum ultrasonic parameters applied for removing fouling were given based on the actual working conditions. The results show that with the increase of ultrasonic frequency, the antifouling effect decreases, but increases with the increase of ultrasonic power and ultrasonic duration. Compared with ultrasonic duration and ultrasonic power, ultrasonic frequency has a more significant effect on the microfouling removal of PMMA surface. The regression equation can well predict the antifouling effect under different ultrasonic parameters, so it can be used for the selection and design of ultrasonic working conditions according to practical requirements of optical instruments. When the ultrasound duration is 5 min, ultrasound power is 40 W and ultrasound frequency is 40 kHz, the antifouling effect on the PMMA surface can reach to 98.63% after the seawater dynamic cultivation for 96 h. Therefore, it is concluded that, the regression equation of ultrasonic parameters on ultrasonic antifouling effect is established base on response surface analysis, which is helpful to the selection of the suitable ultrasound conditions, thus making the ultrasonic antifouling technology applied in the removal of microfouling on the surface of underwater windows of marine optical instruments.

KEY WORDS: polymethyl methacrylate (PMMA); underwater windows; microfouling; ultrasonic antifouling; Box-Behnken design; response surface analysis

光学仪器为海洋资源监测、开发与利用提供了有力的保障^[1-2]。受特殊生态环境的影响,入水数天后光学仪器将遭受海洋生物污损。生物污损是一种微生物、植物、动物在人造海洋设施内外表面的附着聚集现象。根据污损生物种类的差异,污损分为微观污损和宏观污损^[3]。光学窗口对污损特别敏感,即使微观污损,也会对信号采集和传输造成干扰,对仪器灵敏性和数据精确性产生负面影响,限制了光学仪器在海洋领域的应用^[4-6]。当微观污损发展为宏观污损时,则可能造成信号采集失败和仪器彻底失效。微观污损的及时清除不但有利于减少污损负面作用,而且有利于阻止宏观污损的形成,因此微观污损防除意义重大。

光学仪器对水下窗口透光性的要求较高,现有水下窗口商用防护措施主要为刮刀机械防污或铜罩防污,其中刮刀防污存在光学窗口刮伤、光路阻挡、能耗大、易失效等不足,铜罩防污则存在危害海洋环境的潜在风险^[7-9],亟待开展针对水下光学窗口的新型环境友好污损防除技术。近年来高效环保的超声防污技术逐渐兴起,在医疗器械和食品器皿表面污染生物膜防除方面显露出一定的效果^[10-12]。超声波在液体中传

播时具有较强的穿透力,通过超声空化、机械振动等作用,超声波可实现材料表面污损防除。然而,影响超声防污的超声参数较多,而且目前缺乏超声防污作用规律的深入研究,因此超声防污工况的合理选择难度较大^[13-14]。海洋领域超声防污主要应用在靠岸中小型非木质船体、海洋平台表面宏观污损和传感器外壳大型污损生物的防除,难以应用于离岸光学仪器水下窗口微观污损的防除^[15-19]。

本研究采用实验模拟与建模结合的方式,利用激光共聚焦显微镜对不同工况下的超声防污效果进行定性和定量评价。通过单因素实验考察了不同超声参数对光学材料聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)表面微观污损的影响,而后借助三因素三水平 Box-Behnken 设计和 Design-Expert 响应面分析,确定了超声频率、功率、时间对超声防污效果影响的显著性顺序及其两两交互作用,建立了相关回归方程。试验验证了该回归方程的拟合度,基于实际工况,针对 PMMA 表面微观污损,确定了实海可行的最佳超声参数。本研究结果可为超声防污技术在离岸光学仪器水下窗口表面的应用提供一定的实验依据和理论支持。

1 材料和方法

1.1 材料

PMMA 是光学窗口的一种常用材料，透明度高、价格较为低廉、易于机械加工^[11]。本研究选用光学级 PMMA 材料（10 mm×10 mm×3 mm，南通三菱丽阳 VH001）为试验样品，开展相应的表面微观污损构建和超声防污试验。样品表面接触角为（68.7±1.5）°，表面粗糙度为 34 nm，透光率为 93.00%。细菌是引发微观污损的重要微生物，被广泛用于微观污损研究领域^[20-21]。相比单菌种污损粘附实验，天然海水中富含各种海洋细菌，为模拟实海环境，本研究选用新鲜的青岛海域天然海水作为菌种来源进行超声防污模拟实验。

1.2 方法

1.2.1 超声防污试验

PMMA 试样表面微观污损采用动态培养的方式完成。将 PMMA 试样置于自行搭建的超声防污试验平台（图 1）的单向流动槽中，再将过滤后的天然海水在蠕动泵作用下以一定流速流经 PMMA 试样表面，以模拟实海环境中的生物污损过程，其中，超声振子垂直于样品台放置，二者之间的距离为 2.5 cm，以避免超声处理对 PMMA 试样表面产生不良影响。连续培养 96 h 后，采用表 1 所示因素水平进行超声防污单因素实验，以污损细菌面积占比和 PMMA 透光率为评价指标，考察超声频率、功率和时间 3 个因素对 PMMA 试样表面微观污损防除的影响。在此基础上，选择各因素合理取值范围，确定各因素合理水平，基于 Box-Benhnken（BBD）试验，获取各组实验数据，再以 PMMA 试样表面细菌污损去除面积占比（超声防污效果 E ）为评价指标，通过 Design-Expert 响应面分析，判断各因素及其交互组合的显著性，进而以超声防污效果为响应变量 Y ，超声频率、功率、时间为自变量，建立三元二次回归模型并进行方差分析和回归拟合，最后在试验验证的基础上基于离岸工作环境确定最优防污参数。

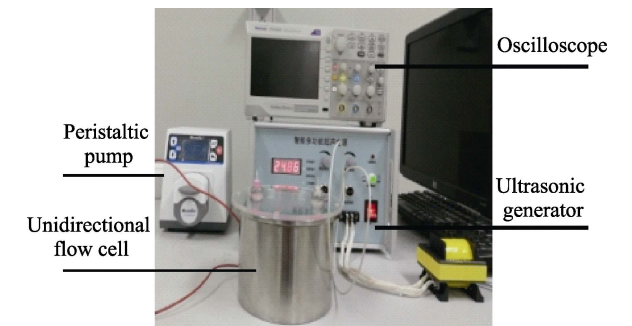


图 1 超声防污试验平台
Fig.1 Ultrasonic antifouling test device

表 1 超声防污单因素试验设计
Tab.1 Design of ultrasonic antifouling single factor experiments

Trial	Frequency/kHz	Power/W	Time/min
1	20	20	5
2	40	20	5
3	70	20	5
4	80	20	5
5	110	20	5
6	80	5	5
7	80	10	5
8	80	20	5
9	80	40	5
10	80	80	5
11	80	40	1
12	80	40	3
13	80	40	5
14	80	40	7
15	80	40	10

1.2.2 污损形貌表征与细菌占比计算

利用激光扫描共聚焦显微镜（VK-X1000，Keyence，日本）表征超声前后 PMMA 表面微观污损形貌并计算污损细菌占比。表征前样品的固定及干燥方法如下：首先用蒸馏水冲洗 PMMA 试样去除表面粘附不牢的细菌，然后将 PMMA 试样放入质量分数为 2.5% 的戊二醛溶液中固定 4 h（4℃），再使用不同体积分数（70%、80%、90%）的酒精溶液依次梯度脱水各 5 min，脱水后的试样在冷冻干燥机中干燥 48 h（-20℃）^[22]。

如图 2 所示，PMMA 表面污损面积占比通过 CLSM 自带软件（Multi-file analysis application）成像后计算得到。以原始 PMMA 基体表面为基准面，设其总面积为 S_A ，红色部分为高于基准面的菌落凸起，记为面积 S_C 。 S_C 对 S_A 的比值为污损细菌表面占比。超声防污效果以 PMMA 试样表面污损细菌去除面积占比来衡量，定义为超声防污效果 E （ultrasound effect），

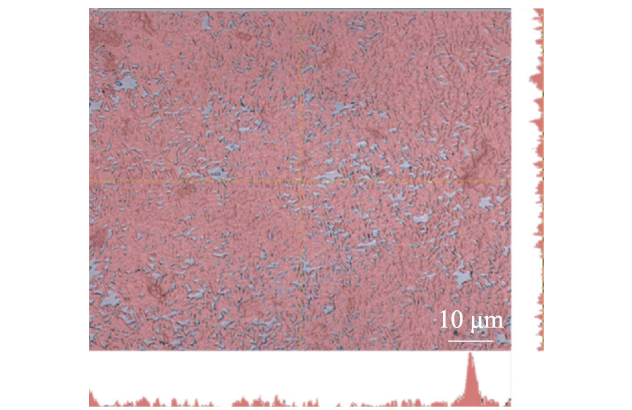


图 2 PMMA 表面微观污损形貌及轮廓示意图
Fig.2 Schematic diagram of morphology and profile of microfouling on PMMA surface

E 值越大,表明 PMMA 表面细菌占比越小,防污效果越好,计算公式为:

$$E = \frac{S_A - S_C}{S_A} \times 100\%$$

式中: E 为超声防污效果; S_A 为 PMMA 试样表面 CLSM 扫描区域的总面积 (μm^2); S_C 为 PMMA 试样表面 CLSM 扫描区域污损细菌面积 (μm^2)。

1.2.3 透光率测试

透光率是光学材料的一个重要性质。PMMA 表面污损面积占比越大,则 PMMA 透光率的降低越显著。本研究中 PMMA 透光率通过透光率测试仪 (LS 183, 林上科技有限公司, 中国) 进行测量。

2 结果与讨论

2.1 超声防污单因素试验

2.1.1 超声频率的影响

图 3 给出了超声功率为 20 W、超声时间为 5 min 时, PMMA 表面污损细菌面积占比随超声频率增加的变化。可以发现,随着超声频率的增加,PMMA 表面污损细菌占比逐渐增大,透光率逐渐减小。在海

水介质中动态培养 96 h 后, PMMA 试样表面污损细菌面积占比高达 99.51%, 透光率仅为 68.32%。当超声频率为 20 kHz 时, PMMA 表面污损细菌面积占比下降为 4.23%, 透光率提高到 89.2%, 接近原始 PMMA 透光率。当超声频率超过 80 kHz 后, 污损占比的减少明显减弱, 透光率显著下降。显然, 超声频率低有利于污损的超声防除, 这很可能是因为一方面低频超声处理后, 细菌的运动能力和粘附性下降^[11], 不利于细菌在材料表面粘附; 另一方面频率增大后, 超声间隔变短, 海水中气泡压缩拉伸时间减小, 体积变化随之减小, 气泡内部能量储存下降, 空化效应减弱, 很难释放足够能量冲击材料表面污损使之脱落^[23]。同时如图 3 所示, 附着的污损细菌增加了 PMMA 表面的粗糙度, 光路在 PMMA 表面发生漫反射, 因此随着 PMMA 表面污损占比的增大, 其透光率越来越低。虽然超声频率单因素试验结果显示低频超声有利于防污效果的改善, 但是低频机械振动对精密仪器的损伤较大, 不适用于精密仪器^[24]。如图 3a 所示, 超声频率为 40~80 kHz 时, 超声处理后 PMMA 污损占比为 21.78%~52.16%, 防污效果仍较为明显, 因此本研究 BBD 试验中超声频率的 3 个水平分别取值为 40、70、80 kHz。

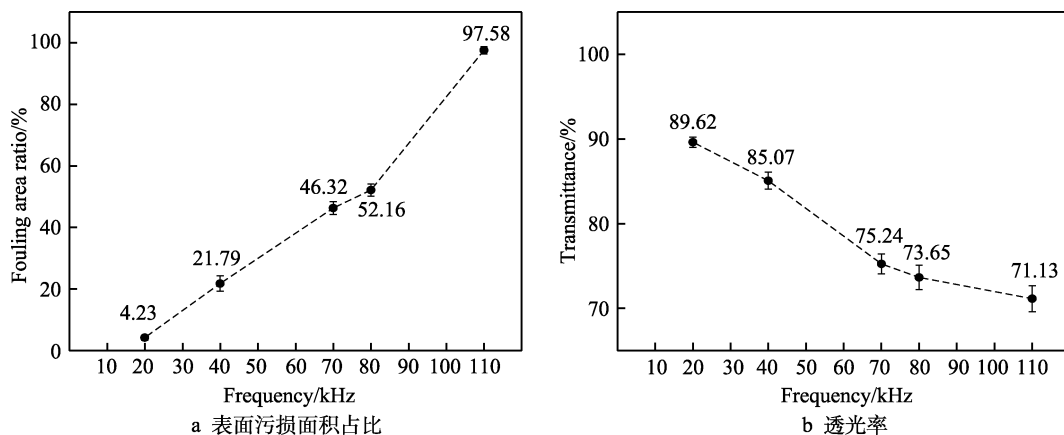


图 3 PMMA 表面污损面积占比和透光率随超声频率的变化 (20 W, 5 min)

Fig.3 Changes of fouling area ratio (a) and transmittance (b) of PMMA surface with ultrasonic frequency (20 W, 5 min)

2.1.2 超声功率的影响

图 4 给出了超声频率为 80 kHz 和超声时间为 5 min 时, PMMA 试样表面污损面积占比随超声功率增加的变化。可以发现,随着功率的增加, PMMA 表面污损面积占比逐渐减小, 透光率不断增大。功率为 5 W 时, PMMA 表面污损面积占比为 98.73%, 透光率为 68.72%, 几乎没有污损防除效果; 功率增大到 20 W 时, 表面污损面积占比显著下降为 52.71%, 几乎一半的污损被去除; 当功率增大到 80 W 时, 污损面积占比仅为 11.28%, 防污效果显著。这可能是因为超声功率影响超声声能的强度及密度, 声能强度的增加

能够提高海水中气体的过饱和度和空化核数量, 声能密度增加有利于空化核初始储量提高和空化泡形成, 有利于空化效应的增强^[25]。然而离岸工作时, 80 W 的功率过大, 因此 BBD 试验中超声功率的 3 个水平分别取值为 10、20、40 W。

2.1.3 超声时间的影响

图 5 给出了超声频率为 80 kHz 和超声功率为 40 W 时, PMMA 表面污损面积占比随超声时间增加的变化。超声时间是超声处理的一个重要影响因素。可以发现, 随着时间的延长, PMMA 表面污损面积占比不断减小, 透光率持续增大。超声 1 min 后, PMMA

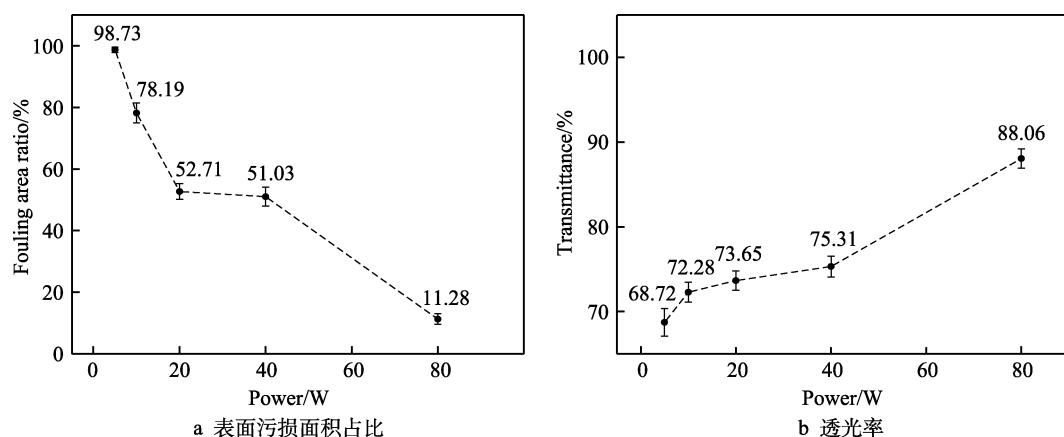


图 4 PMMA 表面污损面积占比和透光率随超声功率的变化 (80 kHz, 5 min)

Fig.4 Changes of fouling area ratio (a) and transmittance (b) of PMMA surface with ultrasonic power (80 kHz, 5 min)

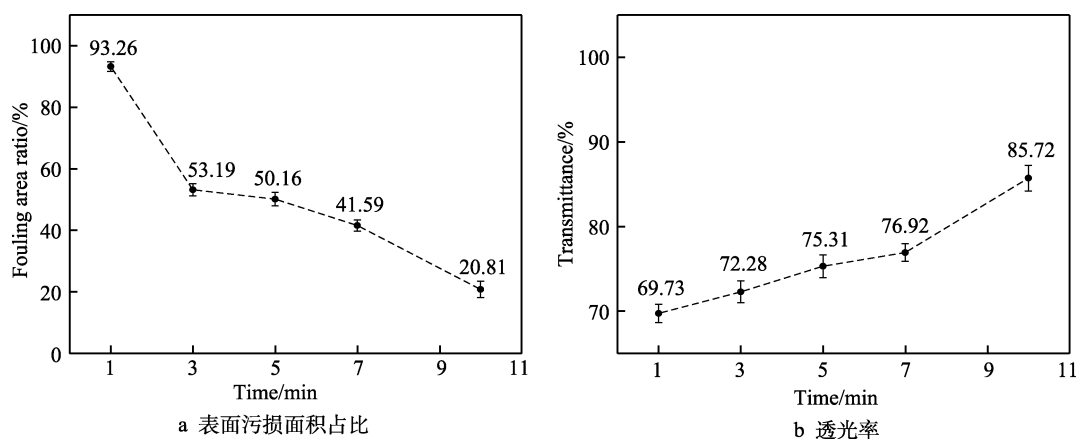


图 5 PMMA 表面污损面积占比和透光率随超声时间的变化 (80 kHz, 40 W)

Fig.5 Changes of fouling area ratio (a) and transmittance (b) of PMMA surface with ultrasonic power (80 kHz, 40 W)

表面污损面积占比为 93.26%，透光率为 69.73%，与超声前无明显差异，表明超声处理 1 min 无显著防污作用；超声 3、7、10 min 时，PMMA 表面污损面积占比分别下降到 53.19%、41.59%、20.81%，透光率分别增加到 72.28%、76.92%、85.72%。可见，延长超声时间有利于防污效果的提高。通常延长超声时间有利于空化泡破前能量储存，提高空化泡形成数量和表面污损受冲击次数，从而改善超声防污效果^[26]。然而超声防污只能在数据采集的间歇，超声时间的延长对数据的采集可能造成影响，因此 BBD 试验中超声时间的 3 个水平分别取值为 3、5、7 min。

图 6 给出了不同超声工况处理后 PMMA 透光率与表面污损面积占比之间的变化关系。随着 PMMA 表面污损面积占比从 98.73%降低到 53.19%，透光率从 68.72%缓慢增大到 72.28%，之后，随着表面污损面积占比进一步降低到 4.23%，透光率迅速增大到 89.62%。显然，PMMA 透光率与其表面污损面积占比之间呈非线性负相关。污损改变材料表面光洁度，进而影响材料的透光率，而光洁度受污损生物组成、附着量、附着状态等多种因素的影响，因此 PMMA

表面污损面积占比和透光率之间不是简单的线性关系。透光率直接影响光学传感器数据采集的准确性，通常只有当光学材料透光率维持在 70%以上，才意味着其透光性能良好^[27]。如图 6 所示，当超声防污处理不

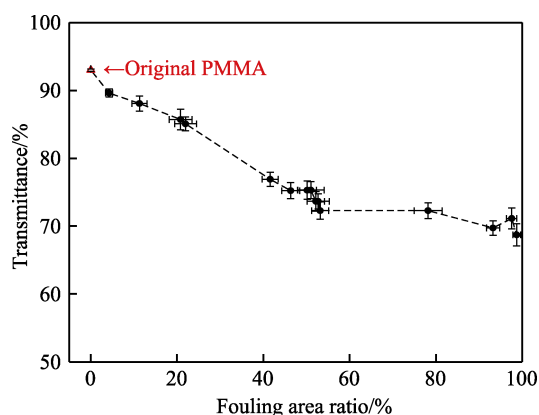


图 6 不同工况超声处理后 PMMA 透光率与其表面污损面积占比的变化关系

Fig.6 Changes in relation between PMMA transmittance and its fouling area ratio after the ultrasonic treatment under different working conditions

充分, PMMA 表面的污损面积占比高于 53% 时, 试样的透光率很难高于 70%。可见, 只有超声工况设置合理, 防污效果才能满足光学窗口的需求。

2.2 超声防污响应面试验结果及分析

单因素超声防污试验显示超声频率、功率、时间的变化对超声效果的不同影响, 基于上述单因素试验结果, 本研究三因素三水平响应面分析实验中, 超声时间 (A)、超声功率 (B)、超声频率 (C) 水平取值如表 2 所示。

表 2 超声防污响应面试验因素水平表

Tab.2 Factors and levels of ultrasonic antifouling response surface experiments

Level	Time/min	Power/W	Frequency/kHz
-1	3	10	80
0	5	20	70
1	7	40	40

表 3 为 BBD 试验中 17 个不同试验工况下的防污试验结果。以超声防污效果 E 为评价指标, E 值越大, 则意味着超声处理后 PMMA 表面微观污损减少越显著, 防污效果越好。借助 Design-Expert, 以 E 为响应值进行响应面分析, 可得到如下回归方程:

$$Y = 3.21131 + 6.56949A + 1.9005B + 2.22198C +$$

$$0.17398AB + 0.030824AC + 0.0004BC -$$

$$1.06920A^2 - 0.041665B^2 - 0.0304C^2 \quad (1)$$

式中: Y 为超声防污效果; A 为超声时间; B 为超声功率; C 为超声频率。

表 3 三因素三水平超声防污响应面试验结果

Tab.3 Results of three-factor three-level ultrasonic antifouling response surface experiments

Trial	Time/min	Power/W	Frequency/kHz	Effect/%
1	5	40	40	98.63±1.21
2	5	10	40	78.25±3.65
3	3	20	40	85.36±5.37
4	7	20	40	86.09±3.16
5	5	40	80	37.24±4.73
6	5	10	80	14.37±4.82
7	3	20	80	27.81±3.52
8	7	20	80	30.26±2.63
9	3	40	70	46.59±4.95
10	7	40	70	68.66±4.71
11	3	10	70	35.36±5.05
12	7	10	70	38.73±3.43
13	5	20	70	52.68±4.59
14	5	20	70	57.27±3.96
15	5	20	70	61.78±4.71
16	5	20	70	51.09±5.87
17	5	20	70	59.87±4.32

表 4 给出了上述超声防污响应面试验的极差分析, 其中 AB 、 AC 、 BC 分别为超声时间和功率耦合项、超声时间和频率耦合项、超声功率和频率耦合项。 F 值代表各因素对超声防污效果影响的显著性。 F 值越大, 则该因素对超声防污的影响越显著。由 F 值大小可知, 3 个因素对超声防污效果的显著性顺序为: 超声频率>超声功率>超声时间。其中频率 B 、功率 C 的 p 值均小于 0.001, 显示两者对超声防污效果有极显著影响, 而时间 A 的 p 值为 0.0322, A 仅具有显著性。此外, BC 耦合对超声防污效果的影响极显著 ($p=0.0019$), AB 耦合和 AC 耦合对超声防污效果的影响无显著性 ($p>0.1$)。回归模型 F 值为 87.41, 表明该方程模型极显著 ($p<0.0001$), 失拟项极不显著 ($p>0.5$), 决定系数 $R^2 = 0.9111$, 表明该模型拟合度好, 无失拟因素存在, 可利用该模型对超声防污效果进行分析和预测。为验证该回归方程的可靠性, 选择多组不同超声参数进行计算和试验, 结果见表 5, 不同超声参数下, 回归方程的预测值和实验值之间的误差均小于 10%, 表明该回归方程有较好的预测性^[28]。

表 4 三因素三水平超声防污响应面试验极差分析表

Tab.4 Range analysis of three-factor three-level ultrasonic antifouling response surface experiments

Factor	Sum of square	Free-dom	Mean square	F value	p value	Significance level
Model	7339.55	9	815.51	87.41	<0.0001	**
A	66.32	1	66.32	7.11	0.0322	*
B	1992.38	1	1992.38	213.55	<0.0001	**
C	4324.77	1	4324.77	463.55	<0.0001	**
AB	14.64	1	14.64	1.57	0.2506	
AC	0.82	1	0.82	0.088	0.7756	
BC	217.16	1	217.16	23.28	0.0019	**
A ²	0.85	1	0.85	0.091	0.7717	
B ²	110.12	1	110.12	11.8	0.0109	*
C ²	36.93	1	36.93	3.96	0.0870	
Residual	65.31	7	9.33			
Lack of fit	38.03	3	12.68	1.86	0.2773	

表 5 回归方程可靠性验证

Tab.5 Reliability verification of regression equation

Ultrasound effect/%	Ultrasonic parameters		
	5 min-20 W-40 kHz	5 min-20 W-80 kHz	7 min-40 W-80 kHz
Experimental value	88.21%	47.84%	58.41%
Prediction value of model	94.79%	44.24%	56.62%
Error	7.46%	7.53%	3.06%

2.3 等高线图及响应曲面图

图 7 给出了拟合方程 (1) 对应的响应曲面图和等高线图。响应面曲线为三维空间曲面, 曲面倾斜度

越高，则该因素对响应值的影响越显著。等高线图可直观反映 2 个变量交互作用的显著程度，等高线图由蓝到红的变化越快，沿自变量方向高度差越大，响应面曲面倾斜度坡度越陡，该自变量对响应值的影响越显著^[29]。由图 7 等高线的颜色变化以及响应面曲面倾斜度可知，对超声防污效果影响最显著的变量组合为超声频率-超声功率，其次为超声频率-超声时间组合，影响最小的是超声功率-超声时间组合。图 7a 中沿超

声频率方向的高度差更大，表明相对超声功率，超声频率对防污效果的影响更显著。类似地，沿超声频率方向的高度差大于沿超声时间方向的高度差，表明超声频率和超声功率比超声时间对超声防污的影响更显著，就超声防污效果的显著性影响而言，超声频率（C）>超声功率（B）>超声时间（A），和极差分析结果一致。

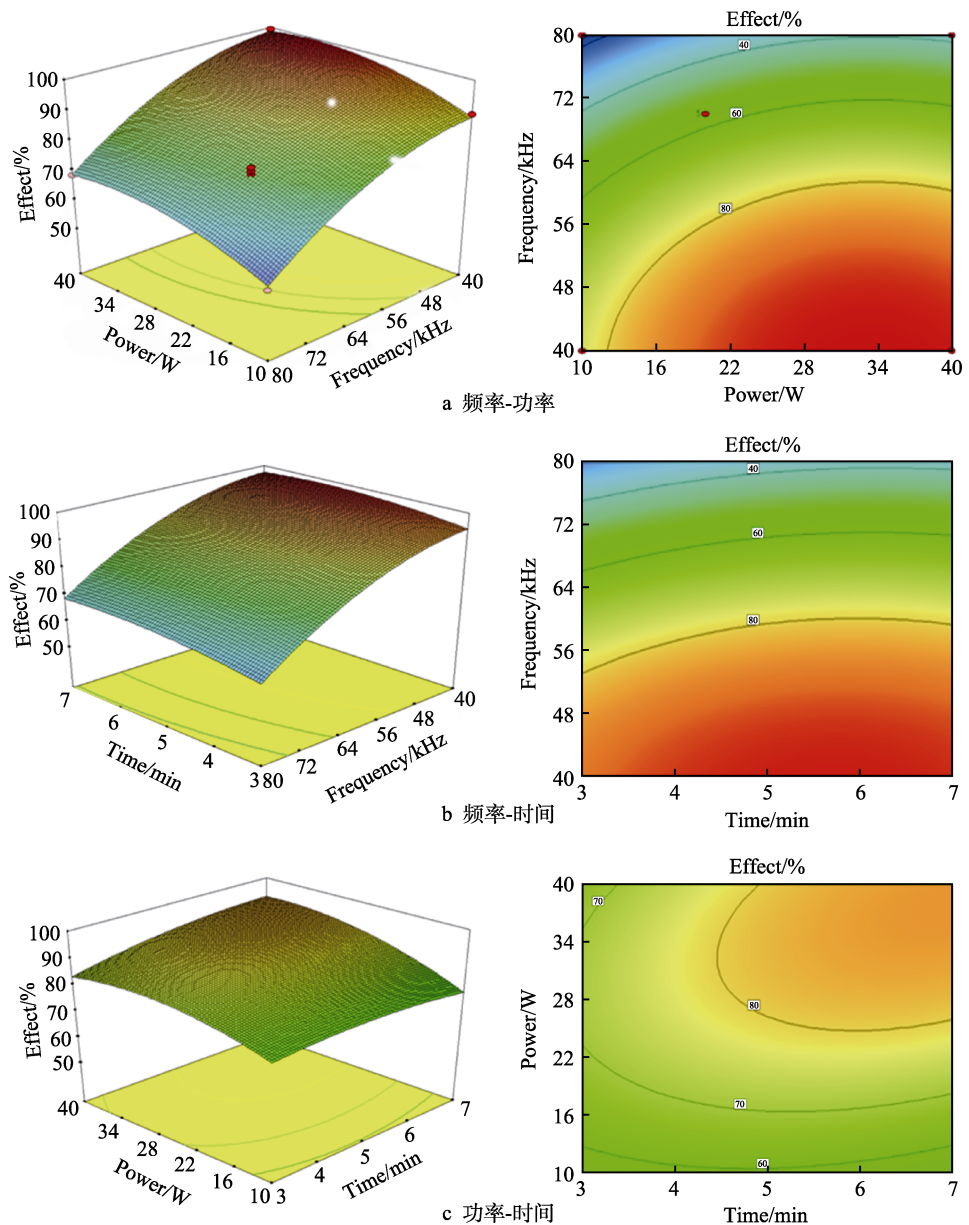


图 7 不同工况下超声防污试验响应曲面图和等高线图

Fig.7 Response surface plot and contour plot of ultrasonic antifouling experiments under different working conditions: a) frequency-power, b) frequency-time, c) power-time

2.4 最佳超声工况选择

通过上述三元二次回归方程模型得到的最佳超声防污参数为：超声时间 7 min，超声功率 40 W，超声频率 40 kHz。在离岸作业环境下，应尽量缩短超声

作业时间，一方面超声时间必须小于光学仪器的数据采集间歇，另一方面减少超声时间可减少离岸设备的能耗。基于以上响应面试验结果，综合考虑实际工况，将 PMMA 表面微观海洋生物污损超声防污处理参数设为：超声时间 5 min，超声功率 40 W，超声频率

40 kHz。将这些超声参数代入响应面试验回归方程(1), 可得该超声工况下超声防污效果 E 理论值为 100.52%。此工况超声防污试验前后 PMMA 表面形貌如图 8 所示, 可以清楚地看出, 处理后 PMMA 表面粘附细菌

所剩无几, 实际超声防污效果 E 达到 98.63%, 和理论值的误差仅为 1.89%, 表明该响应面回归方程具有较好的预测性, 能够结合实际工况所需, 进行预设工况下超声防污效果的预测。

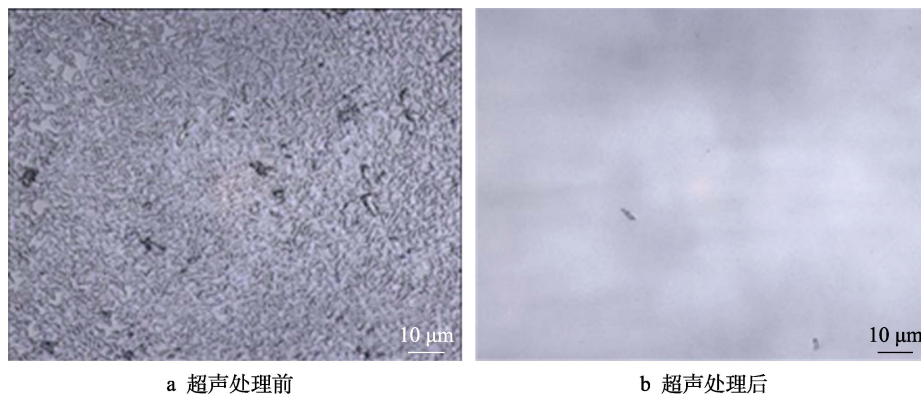


图 8 超声 (5 min、40 W、40 kHz) 处理前后 PMMA 试样表面 CLSM 形貌

Fig.8 CLSM morphology of PMMA sample surface before and after ultrasonic treatment (5 min, 40 W, 40 kHz): a) before ultrasonic treatment, b) after ultrasonic treatment

海洋光学仪器水下窗口的洁净程度对于光学信号的精准采集非常重要。基于响应面分析, 建立可靠性高的回归方程, 从实海作业的可行性出发, 选择合适的超声参数, 充分利用设备采集信号间歇时间进行短时低能耗超声防污, 能够及时有效地清除光学窗口表面的微观污损, 保持水下窗口的高透光率, 且具有节能、环境友好的优点, 可为海洋光学仪器海洋生物污损的高效防除提供新的思路 and 选择。需要指出的是, 本论文研究仅使用单个振子进行超声处理, 振子与样品台之间的距离为 2.5 cm, 鉴于超声防污主要依靠超声空化产生的清洗、冲击等作用来去除表面的细菌污损, 超声振子的数目、布局及其与作用材料的距离, 必然会影响光学材料表面污损超声防除的效果^[30], 这些因素的影响规律均需要进行深入研究, 以实现实海环境下超声防污在水下光学窗口的高效应用。

3 结论

1) 选择合理的超声工作参数, 超声防污可以用于海洋光学仪器水下窗口防污处理。超声参数对超声去除 PMMA 表面污损影响的显著性顺序为: 超声频率>超声功率>超声时间。频率越高, 防污效果越差, 频率达到 110 kHz 时, 无防污效果。适当提高超声功率和延长超声时间, 在一定程度上可以提高防污效果。

2) 基于响应面分析得到超声防污效果与超声时间、超声频率、超声功率之间的三元二次拟合回归方程的准确性可达 91.11%, 具有较好的选择工况预测效果, 可用于离岸环境下超声防污工况的选择及防污效果的预测。

3) 综合实际工况需求, 污损时间为 96 h 时, PMMA 表面污损超声防除的最佳工况为 5 min-40 W-40 kHz, 该参数下的超声防污效果为 98.63%。

参考文献:

- [1] 罗续业. 论海洋观测技术装备在我国海洋强国建设中的战略地位[J]. 海洋开发与管理, 2014, 31(3): 37-38.
LUO Xu-ye. On ocean observation technology and equipment in my country's ocean strategic position in building a powerful country[J]. Ocean development and management, 2014, 31(3): 37-38.
- [2] 李红志, 贾文娟, 任伟, 等. 物理海洋传感器现状及未来发展趋势[J]. 海洋技术学报, 2015, 34(3): 43-47.
LI Hong-zhi, JIA Wen-juan, REN Wei, et al. Ocean observation with physical oceanographic sensors: Status and development trend[J]. Journal of ocean technology, 2015, 34(3): 43-47.
- [3] LEWIS J A. Marine biofouling and its prevention on underwater surfaces[J]. Materials forum, 1998, 22: 41-61.
- [4] WHELAN A, REGAN F. Antifouling strategies for marine and riverine sensors[J]. Journal of environmental monitoring, 2006, 8(9): 880-886.
- [5] KERR A, SMITH M J, COWLING M J. Optimising optical port size on underwater marine instruments to maximise biofouling resistance[J]. Materials and design, 2003, 24(4): 247-253.
- [6] BHATIA S, RISK D, PUSTAM A, et al. Biofouling of an all-optical sensor for seafloor monitoring of marine carbon capture and storage sites[J]. Energy procedia, 2014, 63: 3848-3852.
- [7] 薛玉喜. 水下窗口防生物污损用新型复合电极的研究[D]. 青岛: 青岛科技大学, 2016.
XUE Yu-xi. Study on novel composite electrodes used for anti-biofouling of underwater window[D]. Qingdao: Qingdao University of Science and Technology, 2016.
- [8] MANOV D V, CHANG G C, DICKEY T D. Methods for reducing biofouling of moored optical sensors[J]. Journal

- of atmospheric and oceanic technology, 2004, 21(6): 958-968.
- [9] LI C, CAO W, YANG Y Z. A device for protecting the optical windows of the moored radiometer from biofouling[J]. *Advanced materials research*, 2013, 610-613: 1910-1914.
- [10] 韦素媚. 医院消毒供应中心复用手术器械附着生物膜清除的研究进展[J]. *全科护理*, 2019, 17(18): 2219-2222.
- WEI Su-mei. Research progress on removal of biofilm attached to surgical instruments in hospital disinfection supply center[J]. *Chinese general practice nursing*, 2019, 17(18): 2219-2222.
- [11] 王宜静, 毕良佳. 低频超声对细菌生物膜作用的研究进展[J]. *口腔医学*, 2019, 39(4): 360-364.
- WANG Yi-jing, BI Liang-jia. Advances in research on the effect of low frequency ultrasound on bacterial biofilm[J]. *Stomatology*, 2019, 39(4): 360-364.
- [12] 李曼宁. 冷鲜肉中细菌生物膜的形成及其清除特性研究[D]. 杨凌: 西北农林科技大学, 2017.
- LI Man-ning. Formation and scavenging characteristics of biofilm in cold meat[D]. Yangling: Northwest A&F University, 2017.
- [13] 王萍辉. 超声空化影响因素[J]. *河北理工学院学报*, 2003, 25(4): 154-161.
- WANG Ping-hui. A study and analysis on influencing factor of the ultrasonic cavitation[J]. *Journal of Hebei Institute of Technology*, 2003, 25(4): 154-161.
- [14] 郑松. 基于数控超声波发生器的防除污损生物系统设计[D]. 杭州: 杭州电子科技大学, 2014.
- ZHENG Song. Based on NC ultrasonic generator of controlling fouling organisms system design[D]. Hangzhou: Hangzhou Dianzi University, 2014.
- [15] YEBRA D M, KIIL S, DAM-JOHANSEN K. Antifouling technology-past, present and future steps towards efficient and environmentally friendly antifouling coatings[J]. *Progress in organic coatings*, 2004, 50(2): 75-104.
- [16] HABIBI H, CHENG L, ZHENG H, et al. A dual de-icing system for wind turbine blades combining high-power ultrasonic guided waves and low-frequency forced vibrations[J]. *Renewable energy*, 2015, 83: 859-870.
- [17] DELAUNEY L, COMPERE C, LEHAITRE M. Bio-fouling protection for marine environmental sensors[J]. *Ocean science*, 2010, 6(2): 503-511.
- [18] LEE T J, NAKANO K, MATSUMARA M. Ultrasonic irradiation for blue-green algae bloom control[J]. *Environmental technology*, 2001, 22(4): 383-390.
- [19] MCQUILLAN J S, HOPPER D J, MAGIOPOULOS I, et al. Buzz off! An evaluation of ultrasonic acoustic vibration for the disruption of marine micro - organisms on sensor - housing materials[J]. *Letters in applied microbiology*, 2016, 63(6): 393-399.
- [20] PETERSEN N B, TORBEN M, GLARING M A, et al. Ballast water treatment and bacteria: Analysis of bacterial activity and diversity after treatment of simulated ballast water by electrochlorination and UV exposure[J]. *Science of the total environment*, 2019, 648: 408-421.
- [21] 黄燕秋. 海洋细菌成膜影响因素及粘附机理探索[D]. 厦门: 厦门大学, 2017.
- HUANG Yan-qiu. Research on influencing factors of biofilm formation and adhesion mechanism of marine bacteria[D]. Xiamen: Xiamen University, 2017.
- [22] 姜智旭, 贾金兰, 石璐, 等. L-精氨酸改性 PVDF 抗凝血膜的制备及血液相容性研究[J]. *功能材料*, 2015, 46(23): 23109-23114.
- JIANG Zhi-xu, JIA Jin-lan, SHI Lu, et al. Preparation and blood compatibility of PVDF membrane modified with L-arginine[J]. *Journal of functional materials*, 2015, 46(23): 23109-23114.
- [23] ERRIU M, BLUS C, SZMUKLER-MONCLER S, et al. Microbial biofilm modulation by ultrasound: Current concepts and controversies[J]. *Ultrasonics sonochemistry*, 2014, 21(1): 15-22.
- [24] 栗润德, 张鸿儒, 刘维宁. 地铁引起的地面振动及其对精密仪器的影响[J]. *岩石力学与工程学报*, 2008, 27(1): 206-214.
- LI Run-de, ZHANG Hong-ru, LIU Wei-ning. Metro-induced ground vibrations and their impacts on precision instrument[J]. *Chinese journal of rock mechanics and engineering*, 2008, 27(1): 206-214.
- [25] 张浩, 杨艳玲, 李星, 等. 超声声能密度对净水厂污泥脱水性能的影响[J]. *中国环境科学*, 2017, 37(3): 1009-1015.
- ZHANG Hao, YANG Yan-ling, LI Xing, et al. Effect of ultrasound energy density on dewaterability of drinking water treatment sludge[J]. *China environmental science*, 2017, 37(3): 1009-1015.
- [26] 李林. 超声场下空化气泡运动的数值模拟和超声强化传质研究[D]. 成都: 四川大学, 2006.
- LI Lin. Numerical simulation on the motion equation of cavitation bubble and the enhancement of mass transfer due to ultrasonic[D]. Chengdu: Sichuan University, 2006.
- [27] KATARZYNA M P, KAROLINA C G, MICHAEL B, et al. Luminescent ZnSe: Mn/ZnS@PMMA nanocomposites with improved refractive index and transparency[J]. *Journal of luminescence*, 2018, 203: 4216.
- [28] 李莉, 张赛, 胡强, 等. 响应面法在试验设计与优化中的应用[J]. *实验室研究与探索*, 2015(8): 41-45.
- LI Li, ZHANG Sai, HU Qiang, et al. Application of response surface methodology in experiment design and optimization[J]. *Research and exploration in laboratory*, 2015(8): 41-45.
- [29] 王美美, 王万章, 杨立权, 等. 基于响应面法的玉米籽粒离散元参数标定[J]. *华南农业大学学报*, 2018, 39(3): 111-117.
- WANG Mei-mei, WANG Wan-zhang, YANG Li-quan, et al. Calibration of maize kernel discrete element parameters based on response surface method[J]. *Journal of South China Agricultural University*, 2018, 39(3): 111-117.
- [30] LEGG M, YÜCEL M K, GARCIA C I, et al. Acoustic methods for biofouling control: A review[J]. *Ocean engineering*, 2015, 103: 237-247.