

· 综述 ·

海洋防污高分子材料的综合设计和研究*

解来勇^{1,2} 洪 飞^{1,2} 刘剑洪² 张广照^{1**} 吴 奇^{1,3**}

(¹中国科学技术大学化学物理系 合肥 230026) (²深圳大学化学化工学院 深圳 518060)

(³香港中文大学化学系 香港)

摘 要 综述了海洋防污高分子材料与技术的发展现状. 简介了海洋生物污损的形成过程, 概述了杀生防污涂料、污损可脱附性涂层、阻止附着型防污技术以及其它现存的防污方法, 并在此基础上提出了一种新的海洋防污高分子材料的综合设计方案, 最后展示了有关海洋防污材料研究的最新成果.

关键词 海洋生物污损, 防污高分子, 自抛光涂料, 微凝胶, 动态表面

微生物、植物、动物可聚集并附着于水下表面形成海洋生物污损^[1]. 海洋生物污损造成的危害主要有以下几个方面: (1) 增加船舶航行阻力. 根据美国海军海洋体系委员会评价, 船体上的生物污损可降低船舶 2% 的航速, 并增加 6% ~ 45% 的燃料消耗; (2) 破坏金属表面的涂层, 从而加速金属腐蚀和老化; (3) 迫使船舶更频繁地进入船坞整修, 浪费大量的时间和资源; (4) 在船舶航行和船坞清理过程中, 附着生物会被带入新的海域或港口, 造成生物入侵、病虫害和疫情传播; (5) 堵塞海洋设施, 如减小沿海核电站冷却系统的管道内径, 降低热交换效率; (6) 影响水产养殖业, 如污损生物会堵塞养殖网箱的网孔和与养殖生物争夺氧气和饵料等, 从而影响养殖生物的生长乃至大面积死亡^[2-5].

人类自从探索海洋世界开始, 就一直不懈地努力解决海洋生物污损问题. 近年来, 随着航运、养殖和滨海电厂的快速发展, 生物污损问题受到了越来越多的关注. 自 2008 年起, 欧盟禁止使用含有机锡防污涂层的船舶停泊和靠岸, 开发新的高效环保型防污涂料更是各国迫在眉睫的问题. 本文综述了海洋生物污损的机理和海洋防污高分子材料与技术的发展现状, 提出了一种新的海洋防污高分子材料的综合设计方案, 并展示了有关海洋防污材料研究的最新成果, 以期促进我国海洋防污研究和技术的深入发展.

1 海洋生物污损过程

造成海洋污损的生物种类繁多, 据报道已经发现了 4000 多种污损物种^[1]. 通常认为, 污损过程分 4 个阶段^[6,7], 如图 1 所示. (1) 有机分子如多糖、蛋白、糖蛋白及一些无机化合物在基体表面聚集, 成一薄膜. 这个过程在基体入水 1 min 内就可发生^[8-10]. 基体和有机分子之间通过静电、氢键、范德华力等相互作用结合, 其过程受布朗运动影响. 更重要的是, 基体表面的物理和化学性质 (如表面能、电荷的数量和分布) 能直接影响所吸附蛋白的构象, 从而直接影响后续细胞的黏附^[11]. 这层富含蛋白的薄膜称为基膜 (conditioning layer)^[8]. (2) 细菌和单细胞硅藻等微生物快速沉集在基膜上, 通过胞外大分子物质 (extracellular polymeric substances, EPS) 与基膜表面黏结, 形成生物膜. 细菌和硅藻从浮游生物变成附着生物须经历从可逆吸附到最终永久附着等多重发展阶段^[12]. 细菌在转变过程中自身外表形态可发生改变以促进 EPS 的分泌^[13]. 硅藻也会产生大量的 EPS. 细菌和硅藻的 EPS 由多糖为主, 外加蛋白和糖蛋白组成. 在初期黏结过程中, EPS 保证了硅藻与表面的可逆黏结, 从而使硅藻可在表面滑动以便寻找适当的附着点. 其中, 蛋白和糖蛋白发挥了重要作用^[14]. EPS 聚集在表面最终形成一个类似凝胶的基体, 将微生物包裹其中, 形成致密的生物膜. EPS 在生物膜中既作为黏结剂又作为

* 2011-07-01 收稿, 2011-08-11 修稿; 科技部重大研究计划项目“仿生智能纳米复合材料” (项目号 2007CB936400) 和国家自然科学基金 (基金号 21004040) 资助项目; ** 通讯联系人, E-mail: gzhang@ustc.edu.cn; chiwu@cuhk.edu.hk

doi: 10.3724/SP.J.1105.2012.11223

保护层,减缓了生物膜中分子的扩散,使生物膜中的细胞能有效地抵抗外来毒素和天敌^[15,16]。生物膜的存在与后续的大型污损生物附着之间存在着复杂的依赖关系。研究证明,在不同的条件下,生物膜既能刺激某些大型污损生物附着^[17-19],也可抑制某些大型污损生物附着^[20,21]。(3) 海藻孢子和原生动物的附着。以浒苔为例,浒苔孢子含有4个长触角,当它的触角探测到合适的表面时,会立即释放出一种可以自聚集的糖蛋白,从而将孢子和表面黏结。随着粘结剂中化学交联反应的进行,黏结强度逐渐增强,最终完成牢固的附着^[22-24]。(4) 大型污损生物(如藤壶、苔藓虫等)的附着与生长。大型污损生物的典型特征为快速繁殖和生长、不挑剔附着表面的性质,并能很好地适应其生长环境^[1]。就藤壶而言,腺介幼体为其幼体的最后形态。此形态无须摄食,但必须在一个合适的硬基体上附着后,方可继续发育为成体。腺介幼体通过一对附着器官分泌出非永久黏结剂与表面可逆结合,从而使得幼体可在表面上探索到适合的附着点。随后,其两种腺体细胞可分泌出不同的分泌物,形成双组份黏合剂。在1~3 h内,该“蛋白质水泥”就可固化,从而使藤壶牢固地黏附在基体表面^[25]。

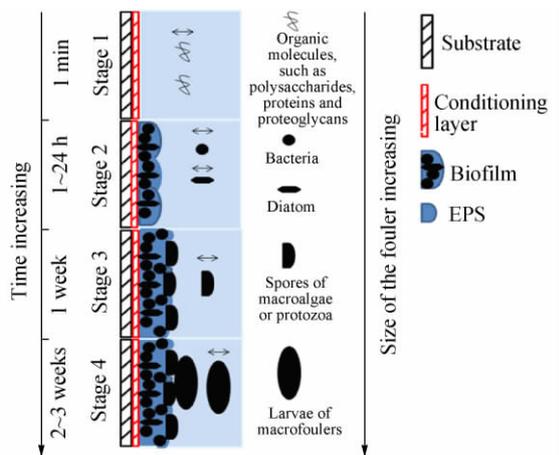


Fig. 1 Schematic of four critic biofouling stages

2 杀生防污涂料(biocidal antifouling paints)

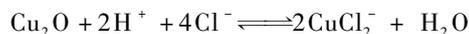
杀生防污涂料主要由高分子树脂、防污剂、溶剂、填料外加辅助材料组成。其中防污剂为生物毒素,主要防止和控制污损生物在基体表面的附着和生长。高分子树脂作为涂膜的基体和防污剂的载体,可直接影响涂膜的性能并控制防污剂的释

放。因此,研究防污剂和聚合物树脂以及它们之间的相互作用是开发杀生防污涂料的主线。

2.1 防污剂

有机锡类(TBT)化合物对海洋污损生物具有广谱高毒性。作为高效防污剂,从19世纪60年代开始就已被广泛地使用^[26,27]。但是随着时间的推移,大量的TBT化合物被释放到海洋中,对环境造成不可逆转的危害。研究表明,TBT化合物可造成无脊椎软体动物的性畸变、不育和壳变形^[27]。TBT被认为是迄今为止人为地引入海洋环境中毒性最大的物质之一。另外,TBT有很强的生物富集能力,可通过食物链进入人体。为此,国际海事组织成员国已于2001年10月审议并通过了《国际管制船舶有害防污系统公约》,要求所有船舶不得再继续使用含TBT的防污涂料^[28]。

目前,铜类防污剂已成为TBT类防污剂的主要替代品。铜离子因其非亲脂性只可在生物体内弱聚集。而且,铜离子因其低溶解性可快速沉淀,所以其环境危害性远比TBT小^[29]。铜离子对多种污损生物具有抑制作用,其中对藤壶等无脊椎动物特别有效。但是,它对大型藻类植物和硅藻等的抑制效果较差。有研究指出,为了有效防止藤壶污损,铜离子的释放速度需达到 $10 \mu\text{g cm}^{-2} \text{day}^{-1}$;但对于硅藻类,其释放速度则至少要快1倍^[30]。最常用的铜类防污剂为氧化亚铜,它通常以颜色填料的形式加入防污涂料中。当船体接触海水后,氧化亚铜可先转变为水合氯化亚铜复合物(见反应式(1)),随后迅速氧化成自由的二价铜离子,从而起到防污作用^[1,31]。氧化亚铜一般为红色或紫色粉末。当需要明亮色彩的涂层时,经常用硫氰酸亚铜替代氧化亚铜。另外,在涂覆在铝质船体上的防污涂料中经常使用硫氰酸亚铜,以避免潜在的电化学腐蚀^[32]。



为了提高防污效果,经常使用复合防污剂。复合防污剂一般含有小分子有机物或者有机金属化合物,具有以下特点:(1)低溶解性(一般小于 10×10^{-6}),以保证它在海水中可缓慢释放;(2)对人类和生态环境没有严重危害;(3)对大型藻类和生物膜有良好的防污效果;(4)合适的价格。对于复合防污剂的使用,各个国家和地区有不同的法规限制^[33]。

环境友好型的防污剂包括天然高分子防污剂

和生物酶防污剂等. 海绵、珊瑚、大型藻类以及它们所处的微生物群落或共生体是天然防污剂的良好来源^[34-37]. 卤代呋喃酮类天然高分子是研究最多的天然防污剂之一. 它由海洋红藻产生, 可以有效抑制生物膜的形成^[38]. 由海绵得到的萜配糖和三萜烯糖对细菌、真菌、大型藻类以及无脊椎动物具有防污活性^[39]. 从凹顶藻中得到的高凹顶藻醇, 在低浓度下仍有对细菌和无脊椎动物的优异防污活性^[40-41]. Clare 等^[34]很好地综述了天然高分子防污剂, 列举了大约 200 种从海洋生物中获得的具有防污活性的化合物.

生物酶防污剂主要通过下列几种方式发挥作用^[42]: (1) 降解污损生物产生的粘接剂或瓦解生物膜. 蛋白酶可以水解生物粘接剂中蛋白的肽键, 从而可破坏粘接作用^[42]. 例如, 丝氨酸蛋白酶可以有效降低石莼游走孢子的粘结强度, 并抑制其在基体上的附着^[43]; 酶通过影响纹藤壶幼体粘附而非通过毒性或遏制作用来防止其在基体上的附着^[44]; (2) 与涂层或者环境相互作用, 催化产生防污化合物. 例如, 氧化酶可生产过氧化氢或者次卤酸, 从而达到防污的效果^[45]; (3) 干扰细胞间的通信. 细菌能自发产生和释放一些特定的信号分子, 并能感知其浓度的变化, 调节微生物的群体

行为, 这一调控系统称为群体感应. 群体感应可直接影响着细菌生物膜的发展速度. 例如, *N*-酰化高丝氨酸内酯可对革兰阴性菌群体感应发挥重要作用^[46-47]. 因此, 使用 *N*-酰化高丝氨酸内酯酰基转移酶可以有效抑制细菌污损^[48]. Olsen 等^[49,50]已对生物酶防污剂做了较全面的综述.

值得指出的是, 天然高分子和生物酶防污剂在实际应用中还存在很多的问题. 例如, 应用要求天然高分子和生物酶防污剂具有广谱性防污作用; 加入到涂料配方后仍能保持它们的生物活性, 并且不影响涂膜的其它性能; 可长期稳定并逐步释放, 以保证长期的防污效果. 目前, 现有的天然高分子和生物酶防污剂往往不可同时达到上述的所有要求. 因此, 它们目前的实际应用仍然有限.

2.2 树脂

树脂基体直接决定了防污涂层的力学性能、防污剂的释放和涂层的寿命, 研究、开发和使用合适的树脂基体对防污材料的发展起着至关重要的作用. 近代杀生防污涂料中的树脂主要有不溶性树脂基体、可控损耗性聚合物 (CDP) 基体、自抛光共聚物 (SPC) 基体和 SPC/CDP 杂化树脂基体几种类型 (如图 2 所示).

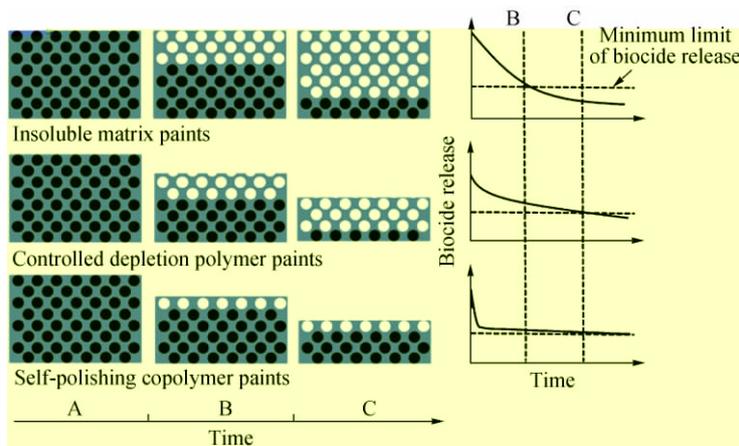


Fig. 2 Schematic of insoluble matrix paints, controlled depletion polymer paints and self-polishing copolymer paints

● Biocide; ○ Hole after leach-out of biocide

2.2.1 不溶性树脂基体涂料

典型的不溶性树脂基体有乙烯基聚合物、聚丙烯酸酯、环氧树脂和氯化橡胶等. 在不溶性树脂基体防污涂料中, 一般需要加入大量的防污性填料, 其用量往往超过临界填料体积含量. 因此, 在生成的涂层中, 填料粒子间可发生聚集, 而不是

完全分散在树脂中. 此类涂层下水之后, 表面填料因逐渐溶解而释放, 但树脂基体则不溶. 因此, 会在表面形成一个渗滤层 (leached layer). 渗滤层中互相贯通连接的空洞可形成一个通道, 使得内部的填料也可逐步释放出来. 这一早期常用的防污方法, 存在着明显的一个缺点. 即, 随着时间的

推移,形成的渗滤层越来越厚,内部填料的释放所需经过的路程越来越长.受菲克扩散法则的影响,填料释放速度会随着时间的推移呈指数下降^[1,33].为了弥补这一缺陷,不得不添加大量的防污性填料.此类涂料有效防污寿命一般不超过24个月.

2.2.2 可控损耗性聚合物(CDP)基体涂料

为了解决以不溶性树脂为基体的涂料中防污剂释放速率迅速下降的问题,人们将基体换成松香树脂和其衍生物.松香分子含有羧基,在海水中($\text{pH} = 8.0 \sim 8.2$),因形成钠盐而有一定溶解性^[51].当以松香为基体树脂的涂膜浸入海水后,随着时间的推移,表面的可溶性填料和松香分子逐渐溶解,形成疏松的多孔表面层.在航行中,部分表面渗滤层会逐渐被水流瓦解并冲走.另外,由于松香具有一定的亲水性,作为基体不能完全阻止海水渗入.因此,可溶性填料的整个溶解过程相对较快.与将要讨论的自抛光共聚物涂料相比,该类涂料会产生较厚的渗滤层,一般大于 $50 \mu\text{m}$ ^[1,33].

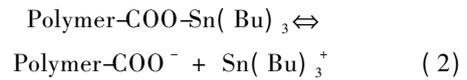
在现有的可控损耗性聚合物涂料中,松香和其衍生物的含量一般占整个树脂基体的50%以上.随着其含量的增加,涂膜会出现变硬、变脆,力学性能变差和防污剂释放速度过快等问题.因此,需要添加部分增塑剂或者不溶性树脂,以获得适当的力学性能和损耗速度.松香含量过低,则会阻止海水对渗滤层的剥离,从而影响防污性能.因此,选择适当的松香含量,同时兼顾防污性能和力学性能,在开发该类树脂涂料时十分关键^[33,51].可控损耗性聚合物防污涂层也有其固有的缺点.在实际使用中,不溶的铜盐和树脂等成分将残留在表面,使得渗滤层逐渐变厚,影响防污剂的释放速度,降低防污寿命至36个月以下^[1].另外,涂膜损耗速度随着船行速度的提高而加快^[1].因此,在停泊状态下,可控损耗性聚合物防污涂层的防污作用相对较弱^[1].最后需要指出的是,由于可控损耗性聚合物涂膜最终不能被海水完全剥离,再次涂装时需要清理残留涂层,导致工艺复杂和成本上升^[1].

2.2.3 自抛光共聚物(SPC)基体和杂化SPC/CDP涂料

自抛光共聚物始于20世纪70年代,是防污材料研发的一个重要进展.它有以下优点:(1)有效寿命可长达5年;(2)渗滤层厚度稳定,从而防

污剂可稳速释放;(3)通过调节树脂的组分配比,可控制自抛光速度;(4)涂层最终可被完全剥离,无需耗时的清理,易于再次喷涂;(5)自抛光可产生光滑表面,降低粗糙度,减少航行阻力^[1,33,52].

三丁基锡型自抛光共聚物(TBT-SPC)是早期广泛使用的一种自抛光共聚物^[1,53].TBT-SPC本身疏水并含有大量的羧酸三丁基锡酯侧基.处于海水微碱性环境中,羧酸三丁基锡酯侧基可水解或通过离子交换形成羧酸盐,如下列反应所示:



当涂膜浸入海水中后,表面的可溶性填料溶解后扩散到海中,同时海水渗入空隙.由于TBT-SPC自身的疏水作用,水分子无法快速渗入到涂层内部.表层中的SPC树脂与水接触后,会逐步反应.当水解或离子交换至一定程度时,即,表层水解聚合物的水溶性达到一定值时,可被水流逐渐剥离和带走.随后,可溶性填料溶解扩散和树脂的水解或离子交换过程在新的表面层上再度进行.通过这个不断重复的过程,自抛光共聚物的涂层逐渐变薄,表面持续更新,产生的渗滤层薄于 $30 \mu\text{m}$,厚度稳定,从而可使防污剂稳速释放^[1,54,55].研究发现,在涂层表面的某些粗糙位点,如凸起的部分,水解或离子交换过程更易进行,从而可减少表面粗糙度,实现自光滑,减小航行中的能源消耗^[56].此外,通过改变TBT-SPC中羧酸三丁基锡酯侧基的数量和共聚物组成,可调节涂料的自抛光速度、防污剂释放速率和涂膜的力学性能,以满足不同船只的特殊要求.商品TBT-SPC涂料的抛光速度一般控制在 $5 \sim 20 \mu\text{m}/\text{月}$ ^[1].TBT-SPC的另一个特点是,它不仅可以作为树脂基体使用,而且其水解或离子交换释出的TBT侧基还具有广谱的防污活性.然而,由于TBT的环境危害性,TBT-SPC涂料目前已被禁止使用.正因为如此,近年无锡自抛光共聚物的研发受到广泛的关注^[27,28].

目前,已商业化的无锡自抛光共聚物主要有以下几类:有机铜丙烯酸酯类共聚物自抛光共聚物(Polymer-COO-Cu-OOCR)、有机锌丙烯酸酯类共聚物自抛光共聚物(Polymer-COO-Zn-OOCR)和有机硅丙烯酸酯类共聚物自抛光共聚物(Polymer-COO-Si-R₃)^[1,33,52].这方面已有大量生产专利^[57-63].它们可进行与TBT-SPC类似的水解或离子交换过程,达到自抛光的效果.自抛光共

聚物可以通过调节侧基种类、共聚物单体及其比例、以及侧基的含量来获得合适的性能。可水解侧基的含量能显著影响抛光速度和防污剂释放速率,共聚单体上烷基的类型和其本身的类别也会影响树脂的抛光速度^[64]。有文献报道,部分有机铜丙烯酸盐类共聚物自抛光共聚物涂料的综合性能已经接近 TBT-SPC 涂料^[33]。

辣椒素等活性官能团和其它杀菌性基因也被接入聚合物侧基,从而达到自抛光防污的效果^[65-70]。除了在侧基引入可水解官能团外,Kuo 等^[71]引入了主链断裂自抛光的概念。即,在主链含有可水解化学键的高分子链上引入可交联官能团并用其作为涂料树脂基体。喷涂成膜过程中,高分子链通过化学键交联形成三维网状结构。在海水中,水解使得高分子主链逐渐断开,形成亲水性的片段,被流动的海水剥离,从而实现自抛光效果^[71]。在杂化 SPC/CDP 涂料中,通过合理地调整组分,可将自抛光共聚物加入到松香中复合成树脂基体。该技术可有效地结合 SPC 涂料(良好的抛光速度、防污剂可控释放和较薄的过滤层)和 CDP(高固含量、低溶剂量和较低的价格)二者的优点^[1]。

杀生防污涂料技术比较成熟、防污效果好、寿命长、价格适中。然而,现今广泛使用的防污剂仍存在潜在的环境危害性。有研究证明,某些海域已经检测到铜离子浓度的上升。随着对环境保护的日益重视,新型的无毒环境友好型防污方法越来越受到关注^[1, 33]。

3 污损可脱附(fouling-release)型涂层

有机硅弹性体是典型的污损可脱附型防污材料。污损生物可在其上附着生长。但在航行中,附着物易被水流冲刷脱附,从而达到有效的防污效果。“拜尔曲线”表明,低能表面与污损生物的粘结强度相对较低。有机硅聚合物主链具有重复的—Si—O—单元。硅氧键比一般的碳碳键长。因此,聚合物链的柔顺性较好。在涂层形成的过程中,为了降低表面能,主链可通过旋转使得甲基富集于表面^[72, 73]。因此,污损生物的粘结剂与基体表面产生的极性或者氢键相互作用较弱,导致较低的粘接强度。柔性主链和低表面能还可使涂层在形成过程中获得较光滑的表面,有利于污损生物的脱附^[73]。当藤壶等硬的污损生物从涂层表面

脱附时,可通过剥除、平面内剪切、平面外剪切 3 种模式断裂。当以剥除模式断裂时,污损生物会更容易、更快速地从涂层上脱附。低弹性模量涂层可促进断裂以剥除模式发生,从而使得污损生物较易脱附^[74]。有机硅弹性体同时具有低表面能和低弹性模量。与“硬”的有机氟材料(具有比有机硅材料更低的表面能)相比,它具有更好的污损可脱附性能^[75]。除了优越的污损可脱附性能外,硅氧键的骨架还赋予有机硅弹性体良好的化学稳定性和耐候性,因而其防污寿命可超过 5 年^[1, 71]。另外,光滑的表面和弹性使得有机硅弹性体具有良好的降阻效果^[76]。有机硅弹性体的缺点是:(1) 价格高;(2) 在一定的航速下,方可有效脱除污损生物;(3) 与基底黏附力差,需要涂覆中间过渡层;(4) 力学性能较差,易撕裂等;(5) 再涂覆和修复困难;(6) 对生物膜的防污效果较差^[1]。

Kendall 模型^[77]揭示了从软质材料上剥离硬质刚性圆柱体所需的临界脱除力(f)与材料弹性模量(E)之间的如下关系:

$$f = (8\pi r^3 \gamma E / (1 - \nu^2))^{1/2} \text{ for } r \ll h \quad (3)$$

$$f = \pi r^2 (2\gamma K/h)^{1/2} \text{ for } r \gg h \quad (4)$$

其中 r 是圆柱体半径, γ 、 ν 、 K 、 h 分别是软质材料的表面能、泊松比、本体模量以及厚度。其中 $K = E/3(1 - 2\nu)$ 。可见,涂层表面能、弹性模量越低,污损生物越容易脱附。当涂层厚度远小于污损生物半径时,材料越厚越有利于污损生物脱附。附着或粘结在有机硅弹性体上的藤壶或藤壶模拟物的脱附实验结果与模型预测相一致^[75, 78-80]。因此,该模型常被用来预测有机硅弹性体的污损可脱附性能。往弹性体中加入不含反应官能团的小分子硅油,也可有效地增强脱附性能。原因可能是低表面能的硅油在成膜过程中转移到涂层表面并起到润滑作用^[81, 82]。

有机氟聚合物具有超低的表面能和超高的化学稳定性,也曾用作污损可脱附型涂层。以氟化聚多元醇为基础制备的氟化聚氨酯涂层是一种典型的有机氟涂层。但是,实验结果表明,仍需要借助机械或手工的擦洗方可除去污损生物^[83]。其原因可能是,虽然该类聚合物具有低表面张力,但其模量相对较高,附着其上的污损生物不能以剥除的模式断裂脱附。

近年来,有关含氟或者含硅的嵌段聚合物、嵌段双亲性聚合物或双亲性聚合物交联网络的制备和其防污性能的研究比较活跃^[84-90]。Krishnan

等^[86]合成了含有聚苯乙烯段和含氟侧基的乙烯基聚合物段的透明嵌段聚合物. 含氟侧基提供了低表面能. 而聚苯乙烯段在室温下(小于聚苯乙烯的玻璃化温度)聚集形成稳定的物理交联点. 当涂层入水后, 这些交联点限制了高分子链为了减小界面能而进行的重排, 稳定了结构. Gudipati 等^[87]制备了超支化的含氟聚合物和聚乙二醇交联的双亲性网络, 并证明此材料具有良好的海藻孢子脱附性能. Callow 等^[88]将含羟基的丙烯酸酯类共聚物和含有端氨基的 PDMS 混合, 并通过异氰酸酯交联生成污渍可脱附型涂层. 此方法可以提高有机硅弹性体类涂层在涂覆表面上的附着力. 他们还系统地研究了基于 PDMS-聚氨酯共聚物体系的涂层. 此类聚合物在成膜过程中, 可微相分离, 形成一系列具有纳米结构的表面. 相对 PDMS 均相聚合物, 这些具有纳米结构的涂层可有助于微生物的脱附^[90].

4 阻止污损型 (fouling-resistant) 防污方法

4.1 材料表面的亲疏水性

高度亲水、超疏水和合适的双亲性表面在一定的条件下均可以抑制污损生物的附着. 在海水中, 亲水高分子链可结合大量水分子, 在高度亲水表面形成水化层. 污损物必须克服一定的能垒才能突破水化层、排除结合水分子后方可与高分子基体粘结^[91-95]. 水化层有效地增加了污损物在基体上附着的难度, 从而可阻止污损发生. PEG 接枝的表面具有优越的抗蛋白吸附性能, 因此被广泛研究^[85, 96]. Jiang 等^[97-100]证明亲水性材料, 特别是可水解的含两性离子材料及其衍生物, 具有良好的污损阻止性能. 水凝胶材料具有高度亲水的表面, 同时在吸水后由于整体变得柔软, 形成动态表面, 具有良好的污损阻止效果. Ekblad 等证明含有 PEG 的水凝胶可以有效减缓附着并阻止污损发生^[101]. Katsuyama 等证明, 酸性水凝胶 PAMPS 和 PAA 特别是 PAA 可以抑制狭叶海带孢子发芽^[102]. Murosaki 等通过藤壶附着实验发现, 一系列水凝胶都可以抑制藤壶幼虫的附着^[103].

超疏水表面也可有阻止污损附着的性能. Marmur 等^[104-106]认为, 根据界面能量最优化原则, 适当的材料和表面粗糙度可促使气泡夹杂在间隙中使得表面获得超疏水性(如图 3(b)所

示). 该类超疏水表面可以减小污损生物与表面的接触面积, 从而阻止和减缓污损.

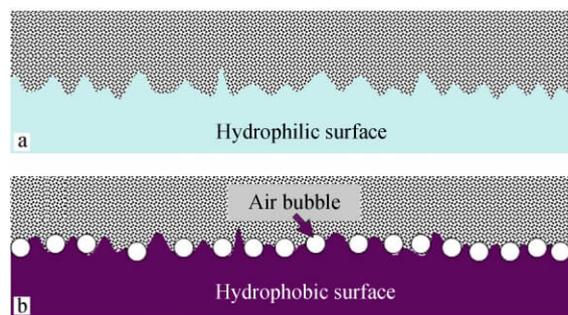


Fig. 3 Wetting regimes of a rough surface: (a) homogeneous wetting and (b) heterogeneous wetting

适当调节的双亲性表面也可在一定的程度上阻止污损. Krishnan 等^[107]合成了侧基含 PEG 和氟化烷基的双亲性嵌段聚合物. 在海水中, PEG 段可迅速转移至由该聚合物制成的涂层表面, 使得表面更加亲水. 实验证明, 此聚合物基材对舟形藻具有一定的附着阻止性能. 通过适当设计双亲性聚合物材料, 可使表面发生微相分离, 形成亲、疏水相间的纳米结构, 也是目前抑制生物污损的一个重要的研究方向^[89, 108, 109].

4.2 表面的三维结构

表面的形貌也会影响海洋污损生物的附着^[110, 111]. 人们通过光刻腐蚀法制得一系列具有不同表面形貌的 PDMS 弹性体, 并研究了它们的防污性能^[112-114]. 由于抑制不同大小的污损生物所需的表面形貌不同, 研究者们根据目标污损生物的尺寸制备了具有相应形貌的表面. 污损生物中细菌的大小一般介于 $0.25 \sim 1 \mu\text{m}$, 绿藻孢子大小一般介于 $5 \sim 7 \mu\text{m}$, 藤壶腺介幼体长度一般在 $500 \mu\text{m}$ 左右. 图 4 为参照短鳍真鲨皮肤而设计的 SharkletTM 仿生表面. Schumacher 等用 SharkletTM 表面研究了表面形貌对石莼孢子的附着抑制作用. 当 SharkletTM 表面间隙为 $2 \mu\text{m}$, 小于石莼孢子大小时, SharkletTM 表面比平滑的 PDMS 弹性体表面更能阻止附着. 保持脊间隙不变, 表面对石莼孢子附着的抑制作用随脊的增高 ($1 \sim 3 \mu\text{m}$) 逐渐增强. 抑制作用可归于特定的表面形貌减小了污损生物与基体的接触面积. 当脊间隙远大于石莼孢子时 (20 和 $200 \mu\text{m}$), SharkletTM 表面对石莼孢子的附着阻止反而差于光滑表面. 其中, 脊间隙为 $20 \mu\text{m}$ 的表面的阻止附着差于脊间隙为 $200 \mu\text{m}$ 的表面. 因为当石莼孢子小于脊间隙时, 它们可填

入凹处,表面可接触面积反而增大.而且间隙为 20 μm 的表面会比间隙为 200 μm 的表面提供更大的可接触面积. Schumacher 等^[113,114]还测试了脊间隙为 20 μm 的 SharkletTM 表面,并发现当脊高度由 20 μm 增至 40 μm 时,抑制藤壶附着的效果大大提高. Akesso 等^[115]利用等离子体化学气相沉积法,在玻璃表面镀上 SiO_x . 镀膜的表面能为 23.1 ~ 45.7 $\mu\text{J}/\text{m}^2$,与表面氧化程度和碳氢化合物含量有关.用 AFM 检测表面形貌测得 R_a 值位于 1.55 ~ 3.16 nm 之间.此类表面也可有效地减少石莼孢子的附着.巨头鲸皮肤表面存在由纳米尺寸的脊围绕而成的纳米洞,其中填有含水凝胶^[116].洞的尺寸小于大部分海洋污损生物.此表面形貌可能减小了污损生物与表面的可粘结点^[117]. Bers 等^[118]使用环氧树脂复制了黄道蟹、贻贝、小点猫鲨的卵鞘以及蛇尾海星表面形貌,并分别研究了它们的抑制污损性能.实验显示,这些材料可在短期内有效抑制藤壶附着.由大量的微纤维喷射到粘结剂上形成的多毛表面具有一定的防污性能.实验结果表明,当船体航速达至 8 ~ 11 节时,此类表面的污损覆盖率在 17 个月后可减少 55%^[11].

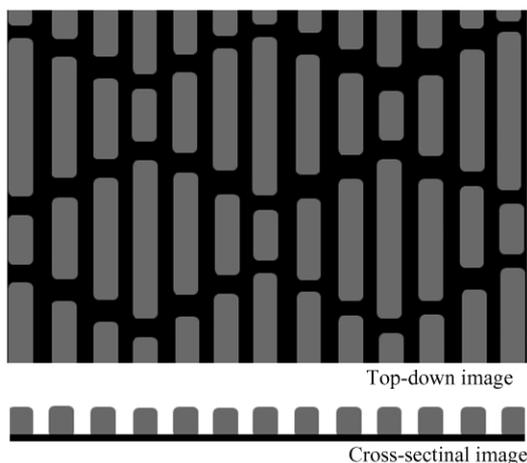


Fig. 4 Schematic of a typical reported novel SharkletTM surface

目前,阻止污损型表面仍处于实验室研究阶段.据我们的调研所知,目前没有任何一种该类的生物防污涂料已进入或接近实用阶段.一般而言,大多数已报道的阻止污损型表面,均具有制备复杂且不易大规模生产、成本较高等致命的缺点.同时,大部分的研究和对目标污损生物的测试都在实验室等简单的环境中进行.在具有复杂生物多样性的海洋环境中,它们能否阻止污损并具有长

期效果,还有待进一步在实践中考察.

5 其他方法

Lindgren 等^[119]提出了利用氧气消耗性表面的一种新型防污策略.他们将大量的蛋白加入到涂料配方中.在海洋环境中,微生物逐步降解涂层中的蛋白,使表面快速形成约 0.2 mm 厚的低氧水环境微层,从而可抑制生物污损.4 个月的测试证明添加蛋白质的涂层可减少藤壶附着,但仍不及杀生防污涂料的效果.有实验证明,抗凝剂(如葡糖氨基葡聚糖)、金属螯合剂、纤溶酶原激活物等可减缓或降低藤壶水泥的聚合速度和程度.因此,它们也可作为防污组分加入到涂料当中^[120].在表面通电也可防污^[52].外加一个较低的电极电势时(1 ~ 1.5 V),导电聚合物涂层可驱离或杀死的海洋细菌^[52,121].当电极电势高于 ~ 1.8 伏时,海水可发生电化学反应生成次氯酸盐,也可有效防止生物污损^[52].

6 我们的综合设计和相关进展

6.1 自生表面水凝胶自抛光防污涂料

自生表面水凝胶自抛光防污涂料是我们设计的其中一种防污材料^[122].图 5(A)显示了常规自抛光共聚物的作用原理.即浸入海水后,自抛光共聚物表面的高聚物链因逐渐水解而水溶性增加,最终被海水逐层剥离.另一方面,利用水凝胶防污的实验证明,其具有优异的阻黏和防污效果.但是水凝胶溶胀后的力学性能较差、且有与涂覆表面黏附力差和容易老化等缺点.这些都极大地限制了其实际应用.为了利用水凝胶防污并同时解决其存在的问题,我们首先通过甲基丙烯酸丁酯、丙烯酸和丙烯酸硅烷酯的自由基共聚,制得含羧基功能团的自抛光共聚物;然后在其中加入等化学计量比的交联剂(三功能团氮丙啶).混合均匀后可喷涂在不同的基板材料上得到交联的防污涂层.在海水中,表面自抛光共聚物的逐渐水解使其中高聚物链的水溶性逐渐增加.由于化学交联,水中可溶的高分子链无法被海水立即冲走而在表面形成很薄的水凝胶微层.该自抛光共聚物由表及里逐渐水解,水凝胶微层中起交联作用的酰胺键也会逐渐水解,使得表面水凝胶微层逐步地被海水剥离.因此可得表面可不断更新,持续生成水凝胶的涂层.同时,涂层内部未水解的交联自抛光共聚物层可提供比水凝胶材料更好的力学性能和与

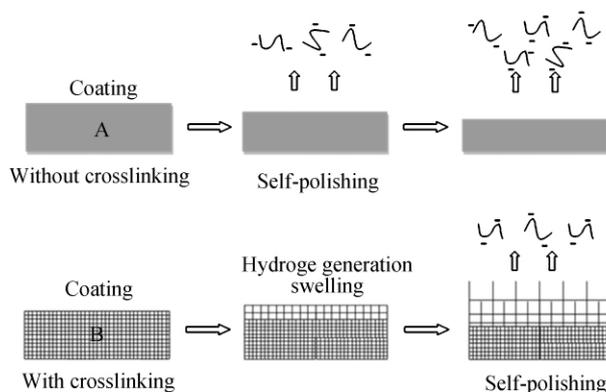


Fig. 5 Schematic of (A) self-polishing coating and (B) novel hydrogel-self-generating and self-polishing coatings after immersed in seawater^[122] (Copyright Elsevier; Reproduced with permission)

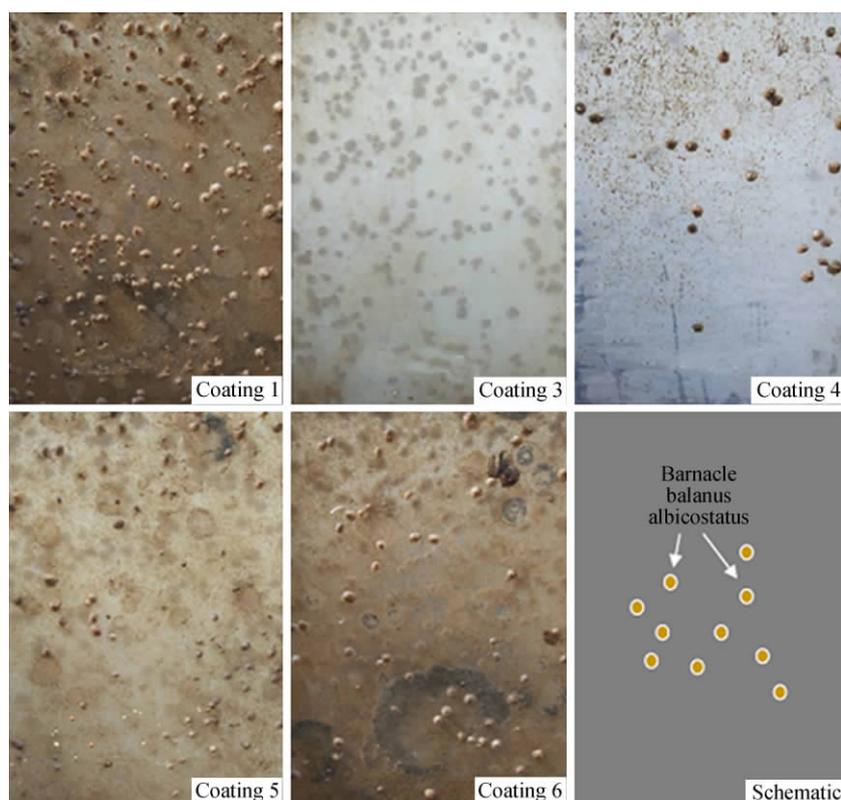


Fig. 6 Typical photographs of field-tested coatings after submerged in a depth interval 1.30 ~ 1.65 m for two months , where polymer chains in Coating 1 are not cross-linked; while chains in Coating 3 ~ 6 are cross-linked with their hydrolysable pendant group contents decreasing from Coating 3 to 6^[122] (Copyright Elsevier; Reproduced with permission)

涂覆表面的粘力(如图5(B)所示)。

我们对制得的自生表面水凝胶自抛光防污涂膜在海水浸泡前后进行了接触角和重量变化测试。接触角测量结果显示,涂膜未接触海水前呈疏水性(由于其含大量的硅侧基);浸入海水2天后,接触角逐渐变小,涂膜转为亲水。交联的涂膜可获得更低的接触角。另外,增加水解侧基的含量

也可减少交联体系的接触角。原因可能是,无交联时,表面上部分侧基水解的高分子链即可被海水溶走。而在交联体系中,表面上部分侧基水解形成的水溶性高分子链则仍被化学键束缚在涂膜上继续进行水解反应。涂膜浸泡海水前后的重量变化表明,交联涂膜在浸入海水后,其质量会逐渐增加,而非交联涂膜的质量则先升高再降低。交联体

系中可水解侧基的含量越高,其浸泡后的质量增加越多. 其原因是,当非交联体系浸入海水后,表面的溶胀会使质量增加,但随后的自抛光则使质量逐渐减小. 而在交联体系中,水解会使得水凝胶微层逐渐增厚,吸水量逐渐增加. 随着可水解侧基的含量增高,水解后的高分子链亲水性越强,吸水率变大. 实海挂板实验(图 6)证明,交联体系的防污效果好于未交联体系. 并且涂膜的防污效果随可水解侧基含量的增加变好. 我们的结果初步证明表面亲水和微层水凝胶吸水率与防污效果正相关.

6.2 未来的研究和研究方向

虽然具有特定结构形貌的表面在实验室具有一定的防污作用,但在真实的海洋环境中,其效果并不理想. 原因可能是在十分复杂的海洋环境中,结构表面浸入海水后,小分子有机物、海泥、蛋白质等物质或生物会迅速吸附或附着. 随着时间的

推移,结构表面慢慢弱化并最终丧失其功能. 为了解决该问题,我们综合设计了将水凝胶微球和自抛光共聚物杂化的体系. 如图 7(A)所示,将水凝胶微球分散到自抛光共聚物中形成涂层. 当表面上的自抛光共聚物被海水水解并逐步剥离后,表面的水凝胶微球会吸水溶胀被海水冲走,从而形成特定尺寸的小洞. 密布在表面的空洞和基体之间自发地生成特定的具凹凸结构的表面形貌. 随着自抛光共聚物不断地水解抛光,可持续形成和更新结构表面. 在此杂化体系中,我们可通过选择水凝胶微球的大小、分散性以及水凝胶微球与自抛光共聚物的比例来控制自发生成的表面结构形貌;还可调节自抛光共聚物的组成或加入其它填料来控制表面的更新速度. 需要强调的是,我们还可以在所设计的涂料中添加杀生防污剂,以增加防污效果.

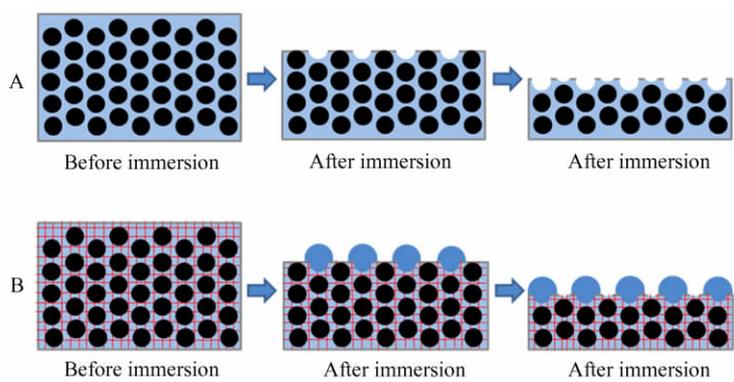


Fig. 7 Schematic of our novel design of spherical hydrogel/self-polishing resin hybrids, where ● hydrogels; ● swollen hydrogel
In hybrid A, hydrogels are physically dispersed in self-polishing resin; while in hybrid B, hydrogels are chemically cross-linked and dispersed inside a three-dimensional self-polishing-resin network.

另外,基于图 7(A)中的结构,我们进一步优化设计了水凝胶微球与自抛光共聚物的杂化体系(图 7(B)). 水凝胶微球仍被分散在自抛光共聚物中,但在成膜过程中,自抛光共聚物中的高聚物链之间以及高聚物链与水凝胶微球之间通过化学键交联形成三维网络. 具体而言,我们设计使用在弱碱性条件下主链或交联点可断裂的自抛光共聚物^[73]. 当表面自抛光共聚物因水解而亲水并被海水剥离后,水凝胶微球裸露并吸水溶胀,但它们被化学键束缚于基体上,不能立即被海水冲走,因此形成高度亲水的、具有一定表面结构的动态软表面(水凝胶微球吸水后具有很低的弹性模量并会随水流摆动). 该新型设计综合了现知的 4 种海

洋生物防污原理,即自抛光表面、凹凸结构表面、高亲水表面和动态软表面. 更重要的是,利用高聚物链间和水凝胶微球内的化学交联度,可方便地调节树脂的自抛光速率和水凝胶微球的溶胀度,从而改变杂化树脂的寿命和表面凹凸及软硬度. 我们正在沿此两种思路进行探索. 我们将继续研究自产生表面水凝胶自抛光体系中的交联密度和方式、自抛光共聚物种类、不同添加剂或填料等对体系的影响,力求开发出具有良好防污作用、力学性能和长寿命的海洋防污材料.

7 结语

研发海洋防污材料主要有两个大的方向. 第

一,在涂层表面生成不利于海洋污损生物生存的微环境,如释放防污剂、耗氧、带电等;第二,制备不利于污损生物附着或易于污损生物脱除的表面。可以预见,现在和将来的很长一段时间内,杀生防污涂料仍将是最为广泛使用的海洋防污材料。因此,我们必须重视该类材料的开发,以便制备长效、低毒和高性价比的海洋防污材料。随着人

们对环境问题的重视,无毒的环境友好型材料也将逐步成为海洋防污材料的研究重点。我们要从海洋防污的原理和实际应用出发,加强创新和集成,大力研究该类材料和相关的生产技术。在现有技术的基础上,充分考虑不同海洋防污的具体情况,力求将新技术、新材料与实际应用相结合。

REFERENCES

- 1 Yebra D M ,Kiil S ,Dam-Johansen K. Prog Org Coat 2004 ,50(2) : 75 ~ 104
- 2 Magin C M ,Cooper S P ,Brennan A B. Mater Today 2010 ,13(4) : 36 ~ 44
- 3 Huang Zongguo(黄宗国) ,Cai Ruxing(蔡如星) . The Control of Marine Biofouling Living Creatures(海洋污染生物及其防除) ,Vol 1(上册) . 1st ed(第一版) . Beijing(北京) : Ocean Press(海洋出版社) ,1984. 1 ~ 32
- 4 Abbott A ,Abel P D ,Arnold D W ,Milne A. Sci Total Environ 2000 ,258: 5 ~ 19
- 5 Cooney J J ,Tang R J. Meth Enzymol ,1999 ,310: 637 ~ 645
- 6 Wahl M. Mar Ecol-Prog Ser ,1989 ,58: 175 ~ 189
- 7 Abarzua S ,Jakubowski S. Mar Ecol-Prog Ser ,1995 ,123: 301 ~ 312
- 8 Callow M E ,Fletcher R L. Int Biodeter Biodegr ,1994 ,34: 333 ~ 348
- 9 Compère C ,Bellon Fontaine M N ,Bertrand P ,Costa D ,Marcus P ,Poleunis C ,Pradier C M ,Rondot B ,Walls M G. Biofouling 2001 ,17(2) : 129 ~ 145
- 10 Vroman L ,Adams G L ,Fischer G C. Adv Chem Ser ,1982 ,199: 265 ~ 270
- 11 Williams E C ,Janney P A ,Ferry J D ,Mosher D F. J Biol Chem ,1982 ,257(24) : 14973 ~ 14978
- 12 Clare A S ,Rittschof D ,Gerhart D J ,Maki J S. Invertebr Reprod Dev ,1992 ,22(1-3) : 67 ~ 76
- 13 Stewart P S ,Franklin M J. Nat Rev Microbiol 2008 ,6: 199 ~ 210
- 14 Wetherbee R ,Lind J L ,Burke J. J Phycol ,1998 ,34: 9 ~ 15
- 15 Flemming H C ,Griebe F ,Schaule G. Water Sci Technol ,1996 ,34(5-6) : 517 ~ 524
- 16 Costerton J W ,Cheng K J ,Geesey G G ,Ladd T I ,Nickel J C ,Dasgupta M ,Marrie T J. Ann Rev Microbiol ,1987 ,41: 435 ~ 464
- 17 Joint I ,Tait K ,Callow ME ,Callow JA ,Milton D ,Williams P ,Cámara M. Science 2002 ,298(5596) : 1207
- 18 Marshall K ,Joint I ,Callow M E ,Callow J A. Microbial Ecology 2006 ,52: 302 ~ 310
- 19 Zardus J D ,Nedved B T ,Huang Y ,Tran C ,Hadfield M G. Biol Bull 2008 ,214(1) : 91 ~ 98
- 20 Triyagarajan V ,Pechenik J A ,Gosselin L ,Qian P Y. Mar Biotech 2007 ,9(4) : 399 ~ 410
- 21 Steinberg P D ,Schneider R ,Kjelleberg S. Biodegradation ,1997 ,8: 211 ~ 220
- 22 Callow M E ,Callow J A. Biofouling 2000 ,15: 49 ~ 56
- 23 Finlay J A ,Callow M E ,Schultz M P ,Swain G W ,Callow J A. Biofouling 2002 ,18: 251 ~ 256
- 24 Callow J A ,Stanley M S ,Wetherbee R ,Callow M E. Biofouling 2000 ,16: 141 ~ 150
- 25 Clare A S ,Matsumura K. Biofouling 2000 ,15: 57 ~ 71
- 26 Gitlitz M H. J Coat Technol ,1981 ,53(678) : 46 ~ 52
- 27 Champ M A. Sci Total Environ 2000 ,258: 21 ~ 71
- 28 Dürr S ,Thomason J C ,Haller-Tjabbes C C T ,Walmsley S. Consequences of antifouling systems — an environmental perspective. In: Dürr S , Thomason J C eds. Biofouling. Hoboken: Wiley-Blackwell 2010. 187 ~ 188
- 29 Voulvoulis N ,Scrimshaw M D ,Lester J N. Appl Organometall Chem ,1999 ,13: 135 ~ 143
- 30 Banfield T A. J Oil Color Chem Assn ,1980 ,69: 93 ~ 100
- 31 Sharma V K. Environ Sci Technol ,1988 ,22: 768 ~ 771
- 32 Lewis J A. Materials Forum ,1998 ,22: 41 ~ 61
- 33 Finnie A A ,Williams D N. Paint and coatings technology for the control of marine fouling. In: Dürr S ,Thomason J C eds. Biofouling. Hoboken: Wiley-Blackwell 2010. 187 ~ 188
- 34 Hellio C ,Marechal J ,da Gama B A P ,Pereira R ,Clare A S. Natural marine products with antifouling activities. In: Hellio C ,Yebra D ,eds. Advances in Marine Antifouling Coatings and Technologies. Cambridge: Woodhead Publishing 2009. 572 ~ 622
- 35 Dobretsov S ,Dahms H U ,Qian P Y. Biofouling 2006 ,22: 43 ~ 54

- 36 Fusetani N. *Nat Prod Rep* 2004 21: 94 ~ 104
- 37 Marechal J P ,Hellio C. *Int J Mol Sci* 2009 10: 4623 ~ 2637
- 38 De Nys R ,Steinberg P D ,Willemsen P ,Dworjanyn S A ,Gabelish C L ,King R J. *Biofouling* 1995 8: 259 ~ 271
- 39 Kubanek J ,Whalen K E ,Engel S ,Kelly S R ,Henkel T P ,Fenical W ,Pawlik J R. *Oecologia* 2002 131: 125 ~ 136
- 40 Vairappan C S ,Daitoh M ,Suzuki M ,Abe T ,Masuda M. *Phytochemistry* 2001 58: 291 ~ 297
- 41 Konig G M ,Wright A D. *J Nat Prod* 1997 60: 967 ~ 970
- 42 Kristensen J B ,Meyer R L ,Laursen B S ,Shipovskov S ,Besenbacher F ,Poulsen C H. *Biotech Adv* 2008 26: 471 ~ 481
- 43 Pettitt M ,Henry S ,Callow J ,Clare A. *Biofouling* 2004 20(6) : 299 ~ 311
- 44 Aldred N ,Phang I Y ,Conlan S L ,Clare A S ,Vancso G J. *Biofouling* 2008 24(2) : 97 ~ 107
- 45 Imlay J A. *Annu Rev Microbiol* 2003 57: 395 ~ 418
- 46 Reading N C ,Sperandio V. *Fems Microbiol Lett* 2005 254: 1 ~ 11
- 47 Water C M ,Bassler B L. *Annu Rev Cell Dev Bi* 2005 21: 319 ~ 346
- 48 Zhang L ,Xu J ,Lin Y. 2005 US patent 2005/155088. 2005-07-12
- 49 Olsen S M ,Pedersen L T ,Laursen M H ,Kiil S ,Dam-Johansen K. *Biofouling* 2007 23: 369 ~ 383
- 50 Olsen S M ,Kiil S. Enzyme-based solutions for marine antifouling coatings. In: Hellio C ,Yebara D ,eds. *Advances in Marine Antifouling Coatings and Technologies*. Cambridge: Woodhead Publishing 2009. 623 ~ 644
- 51 Rascio V J D ,Giudice C A ,Amo B. *Corros Rev* 1988 8(1-2) : 87 ~ 153
- 52 Omae I. *Chem Rev* 2003 103(9) : 3431 ~ 3448
- 53 Milne A ,Hails G. UK patent 1457590. 1977-05-10
- 54 Kiil S ,Weinell C E ,Pedersen M S ,Dam-Johansen K. *Ind Eng Chem Res* 2001 40(18) : 3906 ~ 3920
- 55 Kiil S ,Weinell C E ,Pedersen M S ,Dam-Johansen K. *Chem Eng Res Des* 2002 80: 45 ~ 52
- 56 Ghiya S N. *Paintindia* 1987 1: 19 ~ 30
- 57 Yamamori N ,Ohsugi H ,Eguchi Y ,Yokoi J. US patent 4774080. 1988-09-27
- 58 Nakamura I ,Yammamori N. US patent 5985012. 1999-11-16
- 59 Nakamura N ,Hikiji Y ,Kiseki Y ,Tsuboi M. US patent 6110990. 2000-08-29
- 60 Yamamori N ,Yokoi J ,Tsujiyama I ,Matsuda M. EP patent 1138725. 2001-10-04
- 61 Elbro H S ,Gladwin T S ,Buchwald F ,Pedersen M S ,Codolar S A. US patent 0077102. 2001-09-28
- 62 Mitsunori S ,Tomotaka O ,Shingo I ,Megumi U. JP patent 2011016958. 2011-01-27
- 63 Yoichi T ,Tohru K. JP patent 2010105938. 2010-05-13
- 64 Yonehara Y ,Yamashita H ,Kawamura C ,Itoh K. *Prog Org Coat* 2001 42: 150 ~ 158
- 65 Nakamura H. JP patent 2000-290317. 2000-10-17
- 66 Kawashima T. JP patent H3-177466. 1991-10-12
- 67 Nakamura I. JP patent H11-256077. 1999-08-09
- 68 Yu Liangmin(于良民) ,Xu Huanzhi(徐焕志) . Chinese patent ZL03111823. 2. 2005-02-09
- 69 Yu Liangmin(于良民) ,Xu Huanzhi(徐焕志) . Chinese patent ZL02151532. 8. 2004-10-20
- 70 Nakamura I. JP patent H9-255646. 1997-09-15
- 71 Kuo P L ,Chuang T F ,Wang H L. *J Coating Technol* 1999 71: 77 ~ 83
- 72 Baier R E ,Depalma V A. The relationship of the Internal Surface of Grafts to Thrombosis. Chicago: Yearbook Medical Publishers 1971. 147 ~ 163
- 73 Vladkova T. *Journal of the University of Chemical Technology and Metallurgy* 2007 42(3) : 239 ~ 256
- 74 Brady R F. *Prog Org Coat* 2001 43: 188 ~ 192
- 75 Brady R F ,Singer I L. *Biofouling* 2000 15(1-3) : 73 ~ 81
- 76 Anderson C ,Callow M ,Milne A. *The Journal of Marine Design and Operations* 2003 4(4) : 11 ~ 23
- 77 Kendall K. *Appl Phys D* 1971 4: 1186 ~ 1195
- 78 Kim J ,Chisholm B J ,Bahr J. *Biofouling* 2007 23(2) : 113 ~ 120
- 79 Stein J ,Truby K ,Wood C D ,Takemori M ,Vallance M ,Swain G ,Kavanagh C ,Kovach B ,Schultz M ,Wiebe D ,Holm E ,Montemarano J ,Wendt D ,Smith C ,Meyer A. *Biofouling* 2003 19(2) : 87 ~ 94
- 80 Kohl J G ,Singer I L. *Prog Org Coat* 1999 36: 15 ~ 20
- 81 Stein J ,Truby K ,Wood C D ,Stein J ,Gardner M ,Swain G ,Kavanagh C ,Kovach B ,Schultz M ,Wiebe D ,Holm E ,Montemarano J ,Wendt D ,Smith C ,Meyer A. *Biofouling* 2003 19: 71 ~ 82
- 82 Kavanagh C ,Swain G ,Kovach B ,Stein J ,Wood C D ,Truby K ,Holm E ,Montemarano J ,Meyer A ,Wiebe D. *Biofouling* 2003 19(6) : 381 ~ 390

- 83 Brady R F ,Griffith J R. *J Coating Tech* ,1987 ,59: 113 ~ 119
- 84 Krishnan S ,Weinman C J ,Ober C K. *J Mater Chem* ,2008 ,18: 3405 ~ 3413
- 85 Banerjee I ,Pangule R C ,Kane R S. *Adv Mater* ,2011 ,23: 690 ~ 718
- 86 Krishnan S ,Wang N ,Ober C K ,Finlay J A ,Callow M E ,Callow J A ,Hexemer A ,Sohn K E ,Kramer E J ,Fisher D A. *Biomacromolecules* , 2006 ,7: 1449 ~ 1462
- 87 Gudipai C S ,Finlay J A ,Callow J A ,Callow M E ,Wooley K L. *Langmuir* ,2005 ,21: 3044 ~ 3053
- 88 Pieper R J ,Ekin A ,Webster D C ,Casse F ,Callow J A ,Callow M E. *J Coat Technol Res* ,2007 ,4 : 453 ~ 461
- 89 Joshi R G ,Goel A ,Mannari V M ,Finlay J A ,Callow M E ,Callow J A. *J Appl Polym Sci* ,2009 ,114: 3693 ~ 3703
- 90 Ucar I O ,Callow M E ,Callow J A. *Biointerphases* ,2010 ,5(3) : 75 ~ 84
- 91 Jeon S I ,J H L ,Andrade J D ,De Gennes P G. *J Colloid Interf Sci* ,1991 ,142: 149 ~ 158
- 92 Ostuni E ,Chapman R G ,Holmlin R E ,Takayama S ,Whitesides G M. *Langmuir* ,2001 ,17: 5605 ~ 5620
- 93 Besseling N A M. *Langmuir* ,1997 ,13: 2113 ~ 2122
- 94 Vanderah D J ,La H L ,Naff J ,Silin V ,Rubinson K A. *J Am Chem Soc* ,2004 ,126: 13639 ~ 13641
- 95 Hoffman A S. *J Biomat Sci-Polym E* ,1999 ,10: 1011 ~ 1014
- 96 Sun F Q ,Li X S ,Xu J K ,Cao P T. *Chinese J Polym Sci* ,2010 ,28(5) : 705 ~ 713
- 97 Chen S F ,Liu L Y ,Jiang S Y. *Langmuir* ,2006 ,22: 2418 ~ 2421
- 98 Chen S F ,Zheng J ,Li L Y ,Jiang S Y. *J Am Chem Soc* ,2005 ,127: 14473 ~ 14478
- 99 Jiang S Y ,Cao Z Q. *Adv Mater* ,2010 ,22: 920 ~ 932
- 100 Zhang Z ,Finlay J A ,Wang L F ,Gao Y ,Callow J A ,Callow M E ,Jiang S Y. *Langmuir* ,2009 ,25: 13516 ~ 13521
- 101 Ekblad T ,Bergstrom G ,Ederth T ,Conlan S L ,Mutton R ,Clare A S ,Wang S ,Liu Y L ,Zhao Q ,D'Souza F ,Donnelly G T ,Willemsen P R , Pettitt M E ,Callow M E ,Callow J A ,Liedberg B. *Biomacromolecules* ,2008 ,9: 2775 ~ 2783
- 102 Katsuyama Y ,Kurokawa T ,Kaneko T ,Gong J P ,Osada Y ,Yotsukura N ,Motomura T. *Macromol Biosci* ,2002 ,2: 163 ~ 189
- 103 Murosaki T ,Noguchi T ,Kakugo A ,Putra A ,Kurokawa T ,Furukawa H ,Osada Y ,Gong J P ,Nogata Y ,Matsumura K ,Yoshimura E ,Fusetani N. *Biofouling* ,2009 ,25: 313 ~ 320
- 104 Marmur A. *Biofouling* ,2006 ,22(2) : 1 ~ 9
- 105 Marmur A. *Soft Matter* ,2006 ,2: 12 ~ 17
- 106 Marmur A. *Langmuir* ,2006 ,22: 1400 ~ 1402
- 107 Krishnan S ,Ayothi R ,Hexemer A ,Finlay J A ,Sohn K E ,Perry R ,Ober C K ,Kramer E J ,Callow M E ,Callow J A ,Fish D A. *Langmuir* , 2006 ,22: 5075 ~ 5086
- 108 Grozea C M ,Walker G C. *Soft Matter* ,2009 ,5: 4088 ~ 4100
- 109 Bartels J W ,Cheng C ,Powell K T ,Xu J ,Wooley K L. *Macromol Chem Phys* ,2007 ,208: 1676 ~ 1687
- 110 Scheuerman T R ,Camper A K ,Hamilton M A. *J Colloid Interface Sci* ,1998 ,208 ,18: 229 ~ 236
- 111 Berntsson K M ,Jonsson P R ,Lejhall M ,Gatenholm P. *J Exp Mar Biol Ecol* ,2000 ,251: 59 ~ 83
- 112 Callow M E ,Jennings A R ,Brennan A B ,Seeger C A ,Gibson A L ,Wilson L ,Feinberg A W ,Baney R ,Callow J A. *Biofouling* ,2002 ,18: 229 ~ 236
- 113 Schumacher J F ,Carman M L ,Estes T G ,Feinberg A W ,Wilson L H ,Callow M E ,Callow J A ,Finlay J A ,Brennan B A. *Biofouling* ,2007 , 23: 55 ~ 62
- 114 Schumacher J F ,Aldred N ,Callow M E ,Finlay J A ,Callow J A ,Clare A S ,Brennan A B. *Biofouling* ,2007 ,23: 307 ~ 371
- 115 Akesso L ,Pettitt M E ,Callow J A ,Callow M E ,Stallarda J ,Teera D ,Liu C ,Wang S ,Zhao Q ,D' Souza F ,Willemsen P R ,Donnelly G T , Donik C ,Kocijan A ,Jenko M ,Jones L A ,Guinaldo P C. *Biofouling* ,2009 ,25(1) : 55 ~ 67
- 116 Baum C ,Meyer W ,Stelzer R ,Fleischer L G ,Siebers D. *Mar Biol* ,2002 ,140(3) : 653 ~ 657
- 117 Scardino A J ,Nys R D. *Biofouling* ,2011 ,27(1) : 73 ~ 86
- 118 Bers A V ,Wahl M. *Biofouling* ,2004 ,20: 43 ~ 51
- 119 Lindgren J F ,Haefner M ,Ericsson C T ,Jonsson P R. *Biofouling* ,2009 ,25(5) : 455 ~ 461
- 120 Rittschof D ,Dickinson G H ,Orihuela D D B ,Holm E R. US patent ,WO 2008/156691 A1. 2008-12-24
- 121 Lim T K ,Murakami T ,Tsuboi M ,Yamashita K ,Matusnaga T. *Biotech Bioeng* ,2003 ,81: 299
- 122 Xie L Y ,Hong F ,He C X ,Ma C F ,Liu J H ,Zhang G Z ,Wu C. *Polymer* ,2011 ,52(17) : 3738 ~ 3744

INTERGRATED DESIGN AND STUDY OF MARINE ANTIFOULING POLYMER MATERIALS

XIE Laiyong^{1,2}, HONG Fei^{1,2}, LIU Jianhong², ZHANG Guangzhao¹, WU Chi^{1,3}

(¹ Department of Chemical Physics, University of Science and Technology of China, Hefei 230026)

(² Chemistry and Chemical Engineering, Shenzhen University, Shenzhen 518060)

(³ Department of Chemistry, The Chinese University of Hong Kong, Hong Kong)

Abstract To solve biofouling problems, different antifouling paints have been designed, developed and practically applied. Here we briefly introduce the nature and process of biofouling; review several currently used common strategies in the development of different biocidal antifouling coatings; illustrate how we are able to combine a number of existing approaches into some integrated novel designs; and finally report some of our recent R&D progresses in direction.

Keywords Marine biofouling, Antifouling polymer materials, Self-polishing coatings, Microgels, Dynamic surface