

生物降解高分子基海洋防污材料的研究进展

潘健森, 谢庆宜, 马春风, 张广照

(华南理工大学 材料科学与工程学院, 广州 510640)

摘 要: 首先总结了当前四种生态友好海洋防污材料的优缺点, 并简要概述了环境友好防污剂的研究进展。接着介绍了一种新颖的防污策略——“动态表面防污”, 并综述了基于这一策略发展的系列生物降解高分子基海洋防污材料的研究进展, 包括生物降解聚酯-聚氨酯防污材料、改性聚酯防污材料和主链降解-侧链水解的聚酯-聚丙烯酸酯防污材料。该系列材料可通过主链酯键的断裂形成动态表面实现防污, 同时降解产物为无毒的小分子, 可避免造成海洋微塑料污染, 复配环境友好防污剂可构筑具有优异动/静态防污能力的生态友好防污体系。最后展望了高性能防污体系未来的发展方向。

关键词: 海洋生物污损; 生物降解高分子; 动态表面; 天然防污剂; 自由基开环聚合; 控制释放

中图分类号: TQ628 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2019)07-0185-08

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2019.07.020

Progress in Biodegradable Polymer-based Marine Antifouling Materials

PAN Jian-sen, XIE Qing-yi, MA Chun-feng, ZHANG Guang-zhao

(School of Materials Science and Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

ABSTRACT: The advantages and disadvantages of 4 types of eco-friendly marine antifouling materials were summarized and the research progress in environmentally friendly antifoulants was overviewed briefly. Then, a novel strategy “Dynamic Surface Antifouling (DSA)” was introduced and the development of a series of biodegradable polymer-based marine antifouling materials was summed up, including biodegradable polyester-polyurethane, modified polyester and degradable hydrolyzable poly (ester-co-acrylate). Such polymers with dynamic surface formed by the cleavage of main chain show good antifouling efficacy. Moreover, the degradation products are non-toxic small molecules, thus avoiding causing marine microplastic pollution. In particular, incorporating environmentally friendly antifoulant into biodegradable polymer can construct an eco-friendly antifouling system with excellent antifouling performance in either dynamic or static condition. Finally, the future development directions of high-performance antifouling system were prospected.

KEY WORDS: marine biofouling; biodegradable polymer; dynamic surface; natural antifoulant; radical ring opening polymerization; controlled release

我国是一个海洋大国, 拥有辽阔的海域, 其中蕴含着丰富的海洋油气矿产及可再生能源等资源, 航运

业和渔业十分发达。然而, 在开发利用海洋资源的进程中, 船舶和采油平台等装备设施均不可避免地遇到

收稿日期: 2018-11-14; 修订日期: 2019-02-25

Received: 2018-11-14; Revised: 2019-02-25

基金项目: 国家自然科学基金 (51673074, 51573061)

Fund: National Natural Science Foundation of China (51673074, 51573061)

作者简介: 潘健森 (1993—), 男, 博士研究生, 主要研究方向为海洋防污高分子材料。

Biography: PAN Jian-sen(1993—), Male, Doctoral candidate, Research focus: marine antifouling polymeric materials.

通讯作者: 马春风 (1983—), 男, 博士, 教授, 博士生导师, 主要研究方向为高性能海洋防护材料。邮箱: msmcf@scut.edu.cn

Corresponding author: MA Chun-feng(1983—), Male, Ph.D, Professor, Doctoral tutor, Research focus: marine antifouling and anticorrosive materials. E-mail: msmcf@scut.edu.cn

海洋生物污损的问题,它是指海洋微生物、动物和植物在浸入海水的设施表面吸附、生长和繁殖形成的生物垢,会导致船舶燃油消耗和温室气体排放的增加,加速海洋装备金属表面的腐蚀,缩短使用寿命,降低核电站热交换效率,影响海洋养殖产量等,造成巨大的经济损失与安全隐患^[1-3]。因此,海洋防污是与环境、能源、国防等国家重大需求密切相关的课题,“海洋强国”、“一带一路”与《中国制造 2025》等战略规划的实施都离不开高性能海洋防污技术的支持。

使用防污涂料是目前防治海洋生物污损问题最有效和最经济的途径。传统的防污涂料是通过释放铜、锡、汞、铅等重金属毒料来实现防污。2008 年,防污效果优异的有机锡基防污涂料因严重破坏海洋生态环境而被全球范围内禁用^[4-5]。目前,广泛使用的是含氧化亚铜的防污涂料,但铜离子也会在海生物体内积累,并对生态产生不良影响。因此,研究开发环境友好的防污涂料体系十分重要,未来防污涂料应朝着采用可生物降解的防污材料以及降低氧化亚铜含量、不添加重金属防污剂^[6-7]乃至不添加防污剂的方向发展。

当前对生态友好海洋防污体系的研究主要聚焦在防污材料和防污剂上^[8]。防污材料主要包括以下几类:

1) 有机硅基污损脱附型防污材料。该材料不含杀生剂,环境友好性突出^[9-11]。其防污性能由涂层表面能、弹性模量、厚度、表面光洁度等因素决定^[12-13]。然而,该材料存在机械强度差、与基底粘附力弱等问题,尤其是其防污性能的发挥依赖于高航速,静态条件下防污效果不佳。对硅藻的脱附能力较弱,在强水流冲刷下也难以去除。目前该类材料虽已应用,但其应用范围仅限于一些特殊场合。

2) 两亲性聚合物防污材料。该材料同时含有亲水和疏水的链段,因而自发形成纳米尺度上相分离的表面,可阻止或减少污损生物的附着,但其防污机理尚未完全明确^[14-17]。美国的研究人员通过含氟聚合物和聚乙二醇(PEG)构筑具有不同相分离尺度的表面,该表面对蛋白质的吸附和污损生物的附着有阻抗作用^[18-19]。然而,如何确保两亲性聚合物材料在海水中具有广谱的抗污性和维持长久的稳定性,不因溶胀而丧失力学性能,是该材料实现应用的一大技术难点。

3) 抗蛋白吸附材料。其中研究最多的是 PEG 和两性离子聚合物,它们在实验室内展现出优异的污损阻抗性能^[20-24]。但目前尚无成功的海洋挂板实验报道,在复杂多样的海洋环境中是否依然长期有效仍有待检验。

4) 表面微结构材料。许多海生物,如海豚、鲨鱼等,表面几乎不被其他生物粘附,学者一般认为其防污机理与这些生物体的表面微结构、分泌生物活性分子、表层自脱落、分泌粘液和水解酶等有关^[25-26]。因此研究人员尝试在 PDMS 等基底上通过激光刻蚀、

光刻、浇注成形等方法制备纳米级凹凸形貌或微小的菱形凸起物,期望通过仿海洋生物的微结构,以减少污损生物的附着点,从而使粘附作用变弱^[27-30]。制备此类微结构表面的工艺复杂,成本较高,难以大规模应用,而且在海水中很难长期保持稳定,因此完全依靠表面微结构防污离实际应用还很远。实际上,污损生物同样会附着在长期静止或已经死亡的海生物表面。对于仿生防污来说,将表层自脱落和分泌活性物质的生物特性相结合将具有广阔的发展前景。

防污剂方面的研究主要是在不破坏海洋生态的前提下寻找广谱、低含量有效和环境友好的防污剂,可分为天然防污剂和人工合成防污剂。在海洋环境中,许多海生物可以通过分泌活性物质避免污损生物在其表面的吸附。因此提取这些具有防污活性的天然产物作为防污剂,可有效抑制污损生物的附着^[31]。例如从褐藻中提取的多酚类化合物,从珊瑚中提纯得到的吡啶类和萜类化合物等均表现出较高的防污活性。此外,从陆生植物中提取的天然产物同样具有防污活性^[32-35]。例如从喜树中提取得到的喜树碱,添加 0.5% (质量分数) 就能防污 2 个月;从生姜中得到的姜烯酚和从夹竹桃中提取的卡多内酯对污损生物也有阻抗作用。天然产物防污剂在生物体中含量较低、提取工艺复杂、产率低,因此人工合成是开发此类具有防污活性的环境友好防污剂的重要途径。目前该类防污剂有 2-(对-氯苯基)-3-氰基-4-溴基-5-三氟甲基-吡咯、异噻唑啉酮类、吡啶类、呋喃酮类化合物等,它们释放到海水中后,能在较短时间内分解为无毒的小分子,不在生物体内积累。

实际上,在海洋环境中,污损生物种类繁多,并不遵从单一的粘附机理。污损生物具有投机性,且已进化成即使在高度动态的海洋环境中,也能在各种自然表面附着和繁殖,因此发展高效的海洋防污体系是一个相当大的挑战。

近年来,笔者所在课题组提出了一种新颖的防污策略——“动态表面防污(Dynamic Surface Antifouling, DSA)”,即不断变化的表面能够有效抑制污损生物的粘附^[36]。基于这一策略,发展了系列生物降解高分子基海洋防污材料,包括聚酯-聚氨酯、改性聚酯和聚酯-聚丙烯酸酯等。该系列材料可通过主链酯键的断裂,形成动态表面,达到防污目的。同时其降解产物为无毒的小分子,可避免海洋微塑料污染。特别是,它们还可缓/控释环境友好防污剂,体系具有生态友好性及优异的动、静态防污能力。

1 生物降解聚酯-聚氨酯防污材料

常见的聚己内酯(PCL)、聚乳酸(PLA)、聚丁二酸丁二醇酯(PBS)等生物降解聚酯可在海水或生物酶的进攻下,通过主链酯键的断裂形成不断更新

的动态表面,使海洋生物不易附着。其降解产物为无毒的亲水性小分子或小分子片段,很容易分散在海水中并被环境吸收,因此涂层表面没有残留的树脂骨架层,具有良好的表面更新性和防污剂控释性,适合于静态和低速船舶的应用,是一类环境友好的防污材料^[37]。未经改性的聚酯通常高度结晶,在海水中的降解既慢又无法调控,同时在基材上的成膜性也较差,容易开裂和脱落。这些缺陷都限制了其在海洋防污材料领域的应用。针对以上问题,将具有优异机械强度及粘附性能的聚氨酯与可降解聚酯结合,可以制备兼具二者优点的系列聚酯-聚氨酯防污材料。例如,将乙交酯(GA)与己内酯(CL)通过开环聚合得到的端羟基低聚物作为软段,可制备降解速率可调的聚氨酯^[38]。实验结果表明,GA的引入提高了材料的降解速率,且随GA含量的增加而加快,当GA为10%(质量分数)时,材料具有优异的海洋防污能力。为进一步调控聚酯-聚氨酯的综合性能,以聚己二酸乙二醇酯(PEA)、聚己二酸丁二醇酯(PBA)和聚己二酸己二醇酯(PHA)为软段,可得到具有不同酯键密度的生物降解聚氨酯材料,其降解速率随酯键密度的增大而加快。与聚己内酯基聚氨酯相比,该材料具有更高的粘附力,最高可达7 MPa^[39]。基于此思路,以星型PCL

或CL与LA的二元共聚物作为软段制备得到的聚氨酯同样具有良好的降解性能^[40-41]。

对于仅依靠主链降解的聚氨酯而言,酯键密度和力学性能互相矛盾。在聚酯-聚氨酯材料(见图1)中引入可水解的侧链,可以有效地调控主链降解-侧链水解性能。因此,通过自由基调聚反应和聚加成反应将具有稳定水解速率的聚丙烯酸硅烷酯侧链接枝到聚氨酯上,可制备一种主链降解-侧链水解的新型聚氨酯防污材料^[42]。该材料有效结合了聚酯的主链降解性和传统自抛光共聚物的侧链水解性,可在不依赖于海水的冲刷下产生动态表面,且自更新速率可通过主链聚酯和侧链硅烷酯的含量调节。与只依靠侧链水解的传统自抛光材料相比,在实海挂板实验中展现出了更好的防污性能,克服了对航速的依赖性。同时,侧链硅烷酯水解后,使涂层表面变得亲水、光滑,有利于减少船体的航行阻力。为了探讨主链降解-侧链水解的协同性关系,设计合成了软段聚酯种类不同(PCL、PEA和PLA)及侧链可水解硅烷酯长度不同的聚氨酯材料^[43]。结果表明,随着主链酯键密度和侧链硅烷酯长度的增加,聚氨酯涂层在人工海水中表面更新速率加快。因此,通过主链酯键密度和硅烷酯含量协调聚合物水解性和溶解性,可制备具有理想动态表面的防污材料。

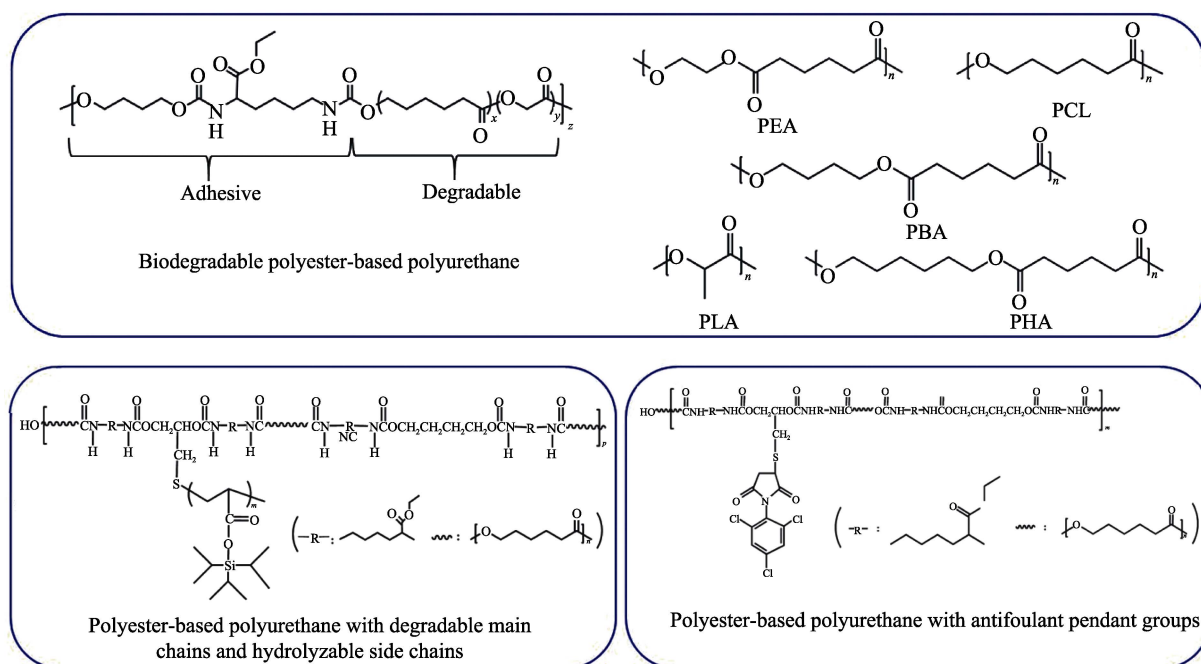


图1 生物降解聚酯-聚氨酯的结构
Fig.1 Structure of biodegradable polyester-polyurethane

将防污剂接枝到聚酯-聚氨酯中,可在调控材料降解性的同时,赋予材料抗污活性,提高防污能力。例如,通过巯基-烯反应和聚加成反应将有机防污剂N-2,4,6-三氯苯基马来酰亚胺(TCPM)接枝到PCL基聚氨酯中^[44]。海洋实验结果表明,防污剂的引入显著提高了生物降解聚酯-聚氨酯的防污能力。该材料

结合了动态表面和防污剂持续释放的特点,在海洋环境中具有优异的防污能力,提高了生物降解防污材料的广谱性和长效性。实际上,该材料的特性与海生物的蜕皮及分泌活性分子行为类似。

对于具有动态表面的生物降解材料,其防污能力由降解速度决定。降解是一把双刃剑,降解速度较快

时,材料仅凭降解就能实现防污,但服役寿命必然缩短。因此利用可降解高分子在海水中的表面自更新作用,实现防污剂持续、稳定且可控的释放,可最大程度地协调防污能力和服役时间的关系,将是一种更为有效的防污方法。例如,将上述聚酯基聚氨酯负载有机防污剂 4,5-二氯-2-正辛基-4-异噻唑啉-3-酮(DCOIT)时,防污剂累积释放曲线呈线性,涂层在实海浸泡 6 个月后依然保持优异的防污性能^[39]。对于主链降解-侧链水解型聚氨酯材料,同样具有类似的规律,DCOIT 的释放率随材料表面自更新速率的增加而加快^[43]。

除有机合成防污剂 DCOIT 外,天然防污剂也可通过聚酯-聚氨酯实现可控释放,以进一步降低防污体系对海洋生态的影响。例如,丁烯酸内酯类防污剂(如 5-辛基-2-呋喃酮,Butenolide)是一种通过人工合成的天然防污剂,具有结构简单、易于合成、高效

低毒、易降解和无环境积累风险等优点。它与传统防污剂的杀生原理不同,是通过阻断污损生物附着相关信号和代谢通路实现防污,可有效阻止生物膜的形成和大型污损生物的附着(见图 2)^[45-46]。有研究者通过使用上述生物降解聚氨酯材料与丁烯酸内酯复合,构筑了 PCL-PU/ Butenolide 生态友好防污体系^[47-48]。海洋挂板实验表明,当防污剂质量分数大于 5%时,该体系具有优异长效的抗生物膜粘附性能和实海防污性能。特别是,该体系所使用的生物降解聚酯-聚氨酯在天然海水中的降解速率大于在人工海水中,同时丁烯酸内酯具有温度敏感性,表明该体系是一个潜在的污损生物或温度响应性智能防污体系。此外,还可将聚酯-聚氨酯与南海深海真菌提取物结合,该防污体系在实海浸泡 4 个月后,仍能保持较强的防污能力^[49]。

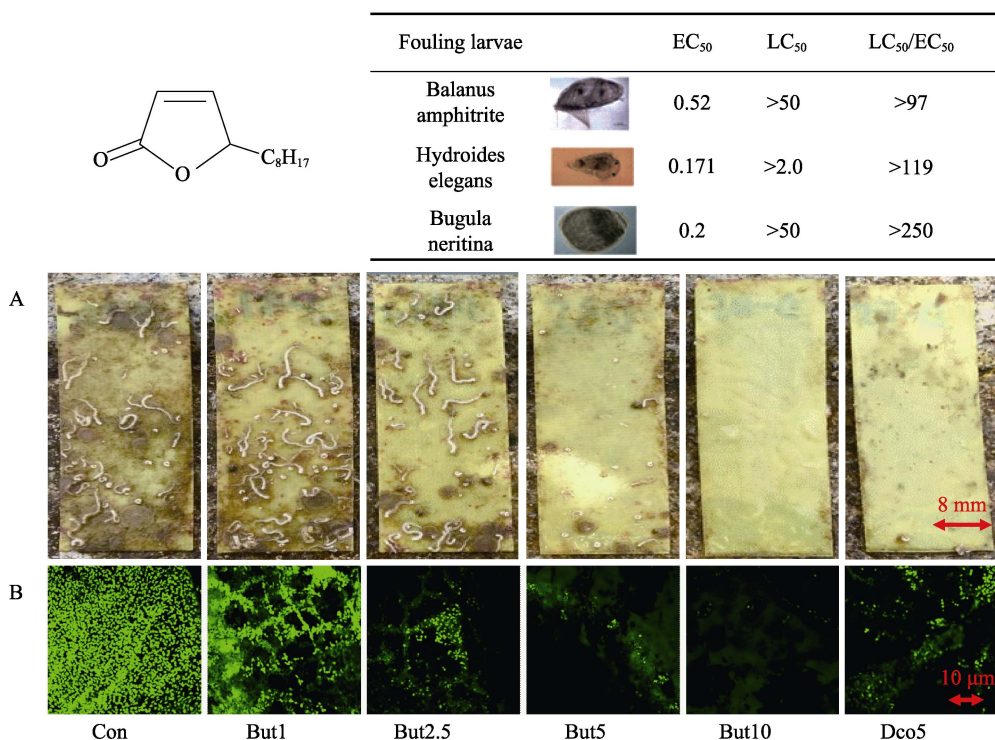


图 2 天然防污剂丁烯酸内酯的结构式、活性评价及其防污性能
Fig.2 Structure, antifouling activity and antifouling performance of natural product (Butenolide)

2 改性聚酯防污材料

除化学共聚法制备聚酯-聚氨酯外,简便直接的物理共混改性也能改善聚酯材料的成膜性、漆膜粘附力及降解性。例如 PCL 与纳米粘土(高岭土、蒙脱土)通过溶液共混法可制备生物降解聚酯/粘土/环境友好防污剂复合防污体系^[50]。差示扫描量热仪(DSC)及偏光显微镜(POM)实验表明,粘土的加入不会降低 PCL 的结晶度,但会使其结晶尺寸显著下降,因此该复合材料的附着力和降解速度比未改性 PCL 明显提高,防污剂的释放行为也更为可控。海洋实验表

明,该体系具有长达 10 个月的防污期效。笔者所在课题组还尝试共混不同的生物降解聚酯(PCL 和 PBS)制备复合物涂层^[51]。由于两种聚酯在结晶过程中相互限制晶粒的形成,该复合材料的结晶尺寸比纯聚酯明显更小,因此降解速率更高。这一具有动态表面的材料可控制防污剂 DCOIT 的释放,扫描电镜-能谱仪测试(SEM-EDS)表明,DCOIT 在涂层内分布均匀,且浸泡人工海水前后变化很小,因此其释放是线性、可控和持续的。

物理共混改性对提高聚酯成膜性及降解性的程度通常比较有限,性能调控因素单一,可将聚酯进行化学改性,以满足海洋防污的使用需求。如用 CL 和

酸酐通过开环反应制备二元共聚物^[52],但通常因结晶度高和缺少极性基团,这类改性聚酯的成膜性和附着力仍不理想。

与聚氨酯类似,聚丙烯酸酯因具有成膜性和力学性能优异、干燥快、施工方便等优点,被广泛应用于涂料领域。若将聚丙烯酸酯引入到聚酯中,有望发展一类具有动态表面的新型防污材料。然而,目前大多数生物降解高分子,如 PCL、PLA 等,都是通过开环聚合得到的,而聚丙烯酸酯则是利用双键的自由基聚合反应得到的,二者在反应机理和单体活性上都有所不同。自由基开环聚合(Radical Ring Opening Polymerization, RROP)是一种活性中心为自由基的开环聚合反应,可以将环状单体(主要是环烯酮缩醛类单体)与乙烯基单体共聚,将可降解的酯键无规地引入到烃类聚合物的 C—C 骨架中,同时还可与种类丰富的功能单体共聚,形成一类新型的可降解高分子材料。在环烯酮缩醛类单体中,2-亚甲基-1,3-二氧杂环庚烷(MDO)目前研究最多,它可以通过 RROP 生成结构类似于 PCL 的聚酯链段,且支化的结构使得产物往往是非晶态的,降解速度更快、更可控。因此,通过 RROP 制备的 MDO 与甲基丙烯酸甲酯(MMA)共聚物,其主链具有可断裂的酯键,在碱性条件下能迅速降解成小分子碎片,且在人工海水中的降解速率随着 MDO 含量的增加而加快,同时聚丙烯酸酯的引入赋予了聚酯材料优异的成膜性和力学性能。该聚合物与 DCOIT 构筑的防污体系,因动态表面及防污剂的双重作用而具有优异的防污能力^[53]。在此基础上,利用 RROP 可赋予聚酯-聚丙烯酸酯污损阻抗性能,例如合成的 MDO-DEM 共聚物除具有主链酯键的降解性外,还展现出优异的抗蛋白和抗菌能力,且材料的降解和污损阻抗性能可通过 MDO 和 DEM 比例进行调控^[54]。

3 主链降解-侧链水解的聚酯-聚丙烯酸酯防污材料

传统的自抛光防污共聚物具有可发生水解或离子交换反应的硅/锌/铜酯键侧链,其水解产生的亲水

性表层需要强水流的剪切作用才能实现抛光。当水流冲刷作用较弱时,共聚物难以协调侧链水解和主链溶解速率,导致服役后期抛光速率不稳定,防污性能下降,服役寿命缩短。针对这些问题,笔者所在团队在国际上首次通过 MDO、MMA 和甲基丙烯酸三正丁基硅烷酯(TBSiMA)的 RROP 制备了主链降解型自抛光树脂(Degradable self-polishing copolymer, DSPC)^[55-56],发展了新一代海洋防污材料(见图 3)。该树脂不仅具备传统自抛光树脂的水解性侧链,还兼具聚酯材料的降解性主链,能有效地协调侧链的水解速度和树脂骨架的溶解速度,成功突破现有技术抛光速率调控性差、静态防污能力弱的局限。特别是,该树脂可通过主链降解成小分子,不会造成海洋微塑料污染,具有生态环境友好、动静态防污性能优异等优势。在该体系中,DSPC 材料中侧链硅烷酯的水解速率大于主链酯键的降解速率,二者的协同作用是影响材料自抛光性能的重要因素。除了 TBSiMA,还尝试了另外两种单体(甲基丙烯酸双(三甲基硅烷氧基)甲基硅烷酯(MATM2)和甲基丙烯酸三异丙基硅烷酯(TIPSiMA))与 MDO 的反应(见图 4)^[57]。研究表明,当硅烷酯单体空间位阻较小时,其水解速率更快,使涂层亲水性增强,更有利于主链酯键的断裂。因此,通过选择合适的硅烷酯单体和控制聚酯含量,可以设计出具有不同表面自更新速率的 DSPC 材料。为了拓宽该方法的应用范围,也可将降解基团引入聚丙烯酸酯和聚丙烯酸锌树脂的主链中,制备得到多种新型自抛光树脂,以适应不同使用场合^[58-61]。

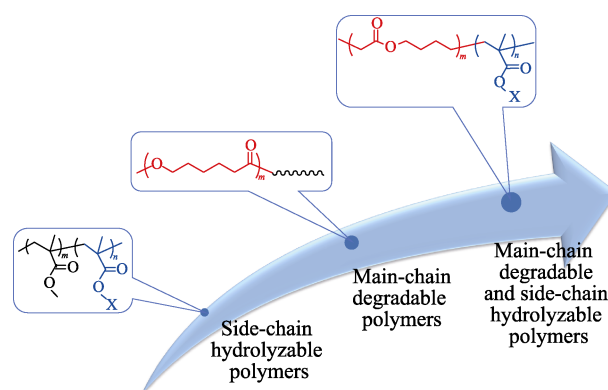


图 3 具有“动态表面”的海洋防污高分子材料
Fig.3 Polymers with dynamic surface for marine antifouling

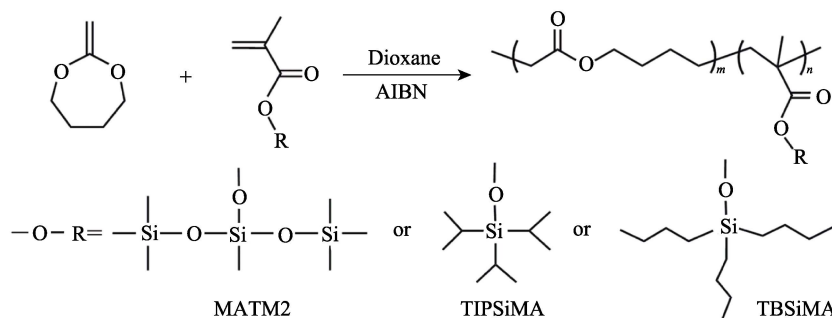


图 4 主链降解-侧链水解型聚酯-聚丙烯酸酯合成路线

Fig.4 Synthesis route of Poly(ester-co-acrylate) with degradable main chains and hydrolyzable side groups

此外,还可将可水解生成两性离子的疏水性前体引入该体系,例如通过 MDO、羧基甜菜碱前驱体(CB-ester)和 7-(2-甲基丙烯酰氧基)-4-甲基香豆素(MAMC)的共聚制备主链降解型自抛光两性离子防污涂层^[62]。该涂层在浸泡过程中,只有表层水解生成两性离子,变得亲水,内部依然保持疏水的状态,相比传统的两性离子聚合物,具有更低的吸水率和溶胀性。同时,主链聚酯的存在使材料自发形成动态更新的两性离子表面,表现出对非特异性蛋白以及多种细菌高效的阻抗能力,在海洋防污领域具有重要的应用前景。

4 结语

“动态表面防污”是一种十分有效和极具前景的防污方法。基于该方法发展的系列生物降解高分子基防污材料具有独特的主链降解性,在海水中能形成不断变化的动态表面,避免污损生物附着的同时,还可控制防污剂释放速度,实现协同、长效防污。此外,该材料降解产物为无毒的小分子,具有生态友好性。特别是主链降解-侧链水解型聚合物,集防污和减阻于一体,具有优异的动/静态防污能力和力学性能,是对传统自抛光防污材料的重要革新。

由于海洋环境的复杂性和污损生物的多样性,海洋防污不能仅依靠单一手段,多因素耦合防污才是未来研究的重点。通过化学或物理改性手段,赋予生物降解高分子以功能化,例如化学接枝减阻、抗污基团或复配天然防污剂等,构筑多功能协同且长效环保的海洋防污涂料体系,将具有广阔的应用前景。

参考文献:

- [1] 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.
- [2] SCHULTZ M P, BENDICK J A, HOLM E R, et al. Economic impact of biofouling on a naval surface ship[J]. Biofouling, 2011, 27(1): 87-98.
- [3] LEJARS M, MARGAILLAN A, BRESSY C. Fouling release coatings: a nontoxic alternative to biocidal antifouling coatings[J]. Chemical reviews, 2012, 112(8): 4347-4390.
- [4] 马春风, 吴博, 徐文涛, 等. 海洋防污高分子材料的进展[J]. 高分子通报, 2013(9): 87-95.
MA Chun-feng, WU Bo, XU Wen-tao, et al. Progress in polymeric materials for marine anti-biofouling[J]. Polymer bulletin, 2013(9): 87-95.
- [5] 谢庆宜, 马春风, 张广照. 海洋防污材料[J]. 科学(上海), 2017, 69(1): 27-31.
- [6] XIE Qing-yi, MA Chun-feng, ZHANG Guang-zhao. Marine antifouling materials[J]. Science(Shanghai), 2017, 69(1): 27-31.
- [7] 于雪艳, 王科, 陈正涛, 等. 不含铜类防污剂海洋防污涂料研制及性能[J]. 表面技术, 2017, 46(12): 11-17.
YU Xue-yan, WANG Ke, CHEN Zheng-tao, et al. Development and performance of copper antifoulant-free marine biocide antifouling paints[J]. Surface technology, 2017, 46(12): 11-17.
- [8] 刘铁龙, 王胜龙, 李春光, 等. 环保无铜自抛光防污涂料的制备与性能研究[J]. 表面技术, 2017, 46(12): 1-5.
LIU Yi-long, WANG Sheng-long, LI Chun-guang, et al. Preparation and performance of environment-friendly copper-free self-polishing antifouling paints[J]. Surface technology, 2017, 46(12): 1-5.
- [9] 叶章基, 陈珊珊, 马春风, 等. 新型环保海洋防污材料研究进展[J]. 表面技术, 2017, 46(12): 62-70.
YE Zhang-ji, CHEN Shan-shan, MA Chun-feng, et al. Development of novel environment-friendly antifouling materials[J]. Surface technology, 2017, 46(12): 62-70.
- [10] BEIGBEDER A, DEGEE P, CONLAN S L, et al. Preparation and characterisation of silicone-based coatings filled with carbon nanotubes and natural sepiolite and their application as marine fouling-release coatings[J]. Biofouling, 2008, 24(4): 291-302.
- [11] RATH S K, CHAVAN J G, SASANE S, et al. Two component silicone modified epoxy foul release coatings: Effect of modulus, surface energy and surface restructuring on pseudobarnacle and macrofouling behavior[J]. Applied surface science, 2010, 256(8): 2440-2446.
- [12] XIAO L L, LI J S, MIESZKIN S, et al. Slippery liquid-infused porous surfaces showing marine anti-biofouling properties[J]. ACS applied materials & interfaces, 2013, 5(20): 10074-10080.
- [13] BAIER R E. Surface behaviour of biomaterials: the theta surface for biocompatibility[J]. Journal of materials science materials in medicine, 2006, 17(11): 1057-1062.
- [14] BRADY R F, SINGER I L. Mechanical factors favoring release from fouling release coatings[J]. Biofouling, 2000, 15(1-3): 73-81.
- [15] KRISHNAN S, WEINMAN C J, OBER C K, et al. Advances in polymers for anti-biofouling surfaces[J]. Journal of materials chemistry, 2008, 18(29): 3405-3413.
- [16] WANG Y P, PITET L M, FINLAY J A, et al. Investigation of the role of hydrophilic chain length in amphiphilic perfluoropolyether/poly(ethylene glycol) networks: Towards high-performance antifouling coatings[J]. Biofouling, 2011, 27(10): 1139-1150.
- [17] KRISHNAN S, AYOTHI R, HEXEMER A, et al. Anti-biofouling properties of comblike block copolymers with amphiphilic side chains[J]. Langmuir the ACS jour-

- nal of surfaces & colloids, 2006, 22(11): 5075-5086.
- [17] 田澍, 刘文庆, 刘志雄, 等. 含氟两亲性聚合物刷构筑及防污应用研究进展[J]. 表面技术, 2017, 46(11): 110-115.
TIAN Shu, LIU Wen-qing, LIU Zhi-xiong, et al. Development and application of antifouling coatings based on fluorinated amphiphilic polymer brushes[J]. Surface technology, 2017, 46(11): 110-115.
- [18] GUDIPATI C S, FINLAY J A, CALLOW J A, et al. The antifouling and fouling-release performance of hyperbranched fluoropolymer (HBFP)-poly(ethylene glycol) (PEG) composite coatings evaluated by adsorption of biomacromolecules and the green fouling alga ulva[J]. Langmuir, 2005, 21(7): 3044-3053.
- [19] BROWN G O, BERGQUIST C, FERM P, et al. Unusual, promoted release of guests from amphiphilic cross-linked polymer networks[J]. Journal of the american chemical society, 2005, 127(32): 11238-11239.
- [20] EKBLAD T, BERGSTÖM G, EDERTH T, et al. Poly(ethylene glycol)-containing hydrogel surfaces for antifouling applications in marine and freshwater environments[J]. Biomacromolecules, 2008, 9(10): 2775-2783.
- [21] ZHANG Z, FINLAY J A, WANG L F, et al. Polysulfobetaine-grafted surfaces as environmentally benign ultralow fouling marine coatings[J]. Langmuir the ACS journal of surfaces & colloids, 2009, 25(23): 13516-13521.
- [22] ALDRED N, LI G Z, GAO Y, et al. Modulation of barnacle (*Balanus Amphitrite* Darwin) cyprid settlement behavior by sulfobetaine and carboxybetaine methacrylate polymer coatings[J]. Biofouling, 2010, 26(6): 673-683.
- [23] 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.
- [24] FULLENKAMP D E, RIVERA J G, GONG Y K, et al. Mussel-inspired silver-releasing antibacterial hydrogels[J]. Biomaterials, 2012, 33(15): 3783-3791.
- [25] MAGIN C M, COOPER S P, BRENNAN A B. Non-toxic antifouling strategies[J]. Materials today, 2010, 13(4): 36-44.
- [26] 楼彤, 白秀琴, 袁成清, 等. 船舶表面微结构防污技术研究进展[J]. 表面技术, 2019, 48(1): 102-113.
LOU Tong, BAI Xiu-qin, YUAN Cheng-qing, et al. Advances in surface microstructure antifouling technology for ship hull[J]. Surface technology, 2019, 48(1): 102-113.
- [27] SOOM A, KIM C. Species-specific engineered antifouling topographies: Correlations between the settlement of algal zoospores and barnacle cyprids[J]. Biofouling, 2007, 23(5): 307-317.
- [28] SCHUMACHER J F, CARMAN M L, ESTES T G, et al. Engineered antifouling microtopographies—Effect of feature size, geometry, and roughness on settlement of zoospores of the green alga *Ulva*[J]. Biofouling, 2007, 23(1): 55-62.
- [29] DUNCAN A C, WEISBUCH F, ROUAIS F, et al. Laser microfabricated model surfaces for controlled cell growth[J]. Biosensors and bioelectronics, 2002, 17(5): 413-426.
- [30] GRAHAM M V, MOSIER A, KIEHL T, et al. Development of antifouling surfaces to reduce bacterial attachment[J]. Soft matter, 2013, 9(27): 6235-6244.
- [31] QIAN P Y, XU Y, FUSEYANI N. Natural products as antifouling compounds: recent progress and future perspectives[J]. Biofouling, 2010, 26(2): 223-234.
- [32] FENG D Q, HE J, CHEN S Y, et al. The plant alkaloid camptothecin as a novel antifouling compound for marine paints: laboratory bioassays and field trials[J]. Marine biotechnology, 2018, 20: 623-638.
- [33] FENG D Q, KE C H, LU C Y, et al. Herbal plants as a promising source of natural antifoulants: evidence from barnacle settlement inhibition[J]. Biofouling, 2009, 25(3): 181-190.
- [34] ETOH H, KONDOH T, NODA R, et al. Shogaols from *zingiber officinale* as promising antifouling agents[J]. Bioscience biotechnology and biochemistry, 2002, 66(8): 1748-1750.
- [35] LIU H, CHEN S Y, GUO J Y, et al. Effective natural antifouling compounds from the plant *nerium oleander* and testing[J]. International biodeterioration & biodegradation, 2018, 127: 170-177.
- [36] XIE Q Y, PAN J S, MA C F, et al. Dynamic surface antifouling: mechanism and systems[J]. Soft matter, 2018, 15(6): 1087-1107.
- [37] 马春风, 刘光明, 张广照. 环境友好海洋防污体系的研究进展[J]. 大学化学, 2016, 31(2): 1-5.
MA Chun-feng, LIU Guang-ming, ZHANG Guang-zhao. Progress in the development of environmentally friendly marine anti-biofouling systems [J]. University chemistry, 2016, 31(2): 1-5.
- [38] MA C F, XU L G, XU W T, et al. Degradable polyurethane for marine anti-biofouling[J]. Journal of materials chemistry B, 2013, 24(1): 3099-3106.
- [39] CHEN S S, MA C F, ZHANG G Z. Biodegradable polymer as controlled release system of organic antifoulant to prevent marine biofouling[J]. Progress in organic coatings, 2017, 104: 58-63.
- [40] YI J, HUANG C S, ZHUANG H Y, et al. Degradable polyurethane based on star-shaped polyester polyols (trimethylolpropane and ϵ -caprolactone) for marine antifouling[J]. Progress in organic coatings, 2015, 87: 161-170.
- [41] WANG J J, LIU C, HUANG C S, et al. Research in the degradation and antifouling performance of copolyesters of L-lactide and ϵ -Caprolactone[J]. Corrosion & protect-

- tion, 2012, 33(2): 49-54.
- [42] XU W T, MA C F, MA J L, et al. Marine biofouling resistance of polyurethane with biodegradation and hydrolyzation[J]. ACS applied materials & interfaces, 2014, 6(6): 4017-4024.
- [43] MA C F, XU W T, PAN J S, et al. Degradable polymers for marine anti-biofouling: Optimizing structure to improve performance[J]. Industrial & engineering chemistry research, 2016, 55(44): 11495-11501.
- [44] MA J L, MA C F, YANG Y, et al. Biodegradable polyurethane carrying antifoulants for inhibition of marine biofouling[J]. Industrial & engineering chemistry research, 2014, 53(32): 12753-12759.
- [45] CHEN L G, YE R, XU Y, et al. Comparative safety of the antifouling compound butenolide and 4,5-dichloro-2-n-octyl-4-isothiazolin-3-one (DCOIT) to the marine medaka (*Oryzias melastigma*)[J]. Aquatic toxicology, 2014, 149(3): 116-125.
- [46] CHEN L G, XU Y, WANG W X, et al. Degradation kinetics of a potent antifouling agent, butenolide, under various environmental conditions[J]. Chemosphere, 2015, 119: 1075-1083.
- [47] MA C F, ZHANG W P, ZHANG G Z, et al. Environmentally friendly antifouling coatings based on biodegradable polymer and natural antifoulant[J]. ACS sustainable chemistry & engineering, 2017, 5: 6304-6309.
- [48] DING W, MA C F, ZHANG W P, et al. Anti-biofilm effect of a butenolide/polymer coating and metatranscriptomic analyses[J]. Biofouling, 2018, 34(1): 111-122.
- [49] ZHANG X Y, XU X Y, PENG J, et al. Antifouling potentials of eight deep-sea-derived fungi from the South China Sea[J]. Journal of industrial microbiology & biotechnology, 2014, 41(4): 741-748.
- [50] YAO J H, CHEN S S, MA C F. Marine anti-biofouling system with poly(ϵ -caprolactone)/clay composite as carrier of organic antifoulant[J]. Journal of materials chemistry B, 2014, 2: 5100-5106.
- [51] CHEN S S, MA C F, ZHANG G Z. Biodegradable polymers for marine antibiofouling: Poly(ϵ -caprolactone)/poly(butylene succinate) blend as controlled release system of organic antifoulant[J]. Polymer, 2016, 90: 215-221.
- [52] FAÏ F, LINOSSIER I, LANGLOIS V, et al. Biodegradable poly(ester-anhydride) for new antifouling coating[J]. Biomacromolecules, 2007, 8(5): 1751-1758.
- [53] DAI G X, XIE Q Y, CHEN S S, et al. Biodegradable poly(ester)-poly(methyl methacrylate) copolymer for marine anti-biofouling[J]. Progress in organic coatings, 2018, 124: 55-60.
- [54] XIE Q N, ZHOU X, MA C F, et al. Self-cross-linking degradable polymers for antifouling coatings[J]. Industrial & engineering chemistry research, 2017, 56(18): 5318-5324.
- [55] ZHOU X, XIE Q Y, MA C F, et al. Inhibition of marine biofouling by use of degradable and hydrolyzable silyl acrylate copolymer[J]. Industrial & engineering chemistry research, 2015, 54(39): 9559-9565.
- [56] ZHANG G Z, MA C F. Method for preparing main chain scission-type polysilyl (meth) acrylate resin and application thereof: America, US9701794 B2[P]. 2017-07-11.
- [57] XIE Q Y, MA C F, ZHANG G Z, et al. Poly(ester)-poly(silyl methacrylate) copolymers: Synthesis and hydrolytic degradation kinetics[J]. Polymer chemistry, 2018, 9(12): 1448-1454.
- [58] 张广照, 马春风, 潘健森. 一种单体制备的主链降解型聚丙烯酸锌树脂及其方法与应用: 中国, CN107056990A[P]. 2017-08-18.
ZHANG Guang-zhao, MA Chun-feng, PAN Jian-sen. Main chain degradable zinc-based acrylate copolymers prepared by monomer method and application thereof: China, CN107056990A[P]. 2017-08-18.
- [59] 张广照, 马春风, 潘健森. 一种后接枝法制备的主链降解型聚丙烯酸锌树脂及其方法与应用: 中国, CN106977659A[P]. 2017-07-25.
ZHANG Guang-zhao, MA Chun-feng, PAN Jian-sen. Main chain degradable zinc-based acrylate copolymers prepared by post-grafting method and application thereof: China, CN106977659A[P]. 2017-07-25.
- [60] 张广照, 马春风, 潘健森. 一种主链降解型聚丙烯酸铜树脂及其制备方法与应用: 中国, CN106986969A[P]. 2017-07-28.
ZHANG Guang-zhao, MA Chun-feng, PAN Jian-sen. Method for preparing main chain degradable copper-based acrylate copolymers and application thereof: China, CN106986969A[P]. 2017-07-28.
- [61] 钱培元, 马春风, 李泳新. 一种基于自抛光聚合物/丙烯酸内酯及其衍生物的环境友好海洋防污涂料: 中国, CN106700787A[P]. 2017-05-24.
QIAN Pei-yuan, MA Chun-feng, LI Yong-xin. Environmentally friendly marine antifouling coatings based on self-polishing polymer/butenolide and its derivatives: China, CN106700787A[P]. 2017-05-24.
- [62] XIE Q Y, XIE Q N, PAN J S, et al. Biodegradable polymer with hydrolysis-induced zwitterions for antibiofouling[J]. ACS applied materials & interfaces, 2018, 10(13): 11213-11220.