doi：10.3969/j.issn.1007-9289.2014.05.002

绿色海洋防污材料的表面构筑研究进展*

赵文杰[1]，陈子飞[1,2]，莫梦婷[1,2]，曾志翔[1]，乌学东[1]，薛群基[1]

（1. 中国科学院宁波材料技术与工程研究所 海洋新材料与应用技术重点实验室，浙江 宁波 315201；2. 中国科学院大学，北京 100049）

摘　要：海洋生物污损已成为影响船只与装备在海洋环境中服役性能的全球性问题。因此，发展高效、广谱、环境友好的防污材料势在必行。借鉴海洋生物表皮具有的天然防污特性，人们通过对材料的表界面组分、形貌设计，获得了一系列环境友好型防污材料。文中系统归纳和评述了低表面能材料、表面亲水性材料、表面织构化材料和表面植绒材料等依靠表面物化性能调控来获得具有优异防污表现的绿色防污材料的研究进展，最后指出当前绿色防污材料存在的问题及未来的发展方向。

关键词：低表面能；亲水性表面；表面织构；表面植绒；防污；绿色涂层

中图分类号：TG174.44；U672.72　　**文献标志码：**A　　**文章编号：**1007-9289(2014)05-0014-18

Progress in Surface Tailoring for Enviroment-friendly Anti-biofouling Materials

ZHAO Wen-jie[1], CHEN Zi-fei[1,2], MO Meng-ting[1,2], ZENG Zhi-xiang[1], WU Xue-dong[1], XUE Qun-ji[1]

(1. Key Laboratory of Marine Materials and Related Technologies, Ningbo Institute of Materials Technology and Engineering, Chinese Academy of Sciences, Ningbo 315201, Zhejiang; 2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049)

Abstract: Marine biofouling has become a worldwide problem in the maritime industry for both vessels and industrial equipments. It is thus highly desirable to develop high efficient, broad-spectrum, and environment-friendly coatings with anti-biofouling properties. Inspired by lives in nature with inherent antifouling capability, a series of environment-friendly anti-biofouling coatings were fabricated by tailoring the chemical composition and morphology on the surface or interface. In this review, the recent progress and current status of materials with excellent anti-biofouling performances realized by adjusting the physical and chemical properties on the surface or interface, such as low surface energy coatings, hydrophilic surface coatings, textured coatings, and surface flocking coatings were summarized in detail. Finally, problems existing on environment-friendly materials were pointed out and what efforts should be made in the future.

Key words: low surface energy; hydrophilic surface; surface texture; surface flocking; anti-biofouling; environment-friendly coating

0　引　言

海生物污损是指各种海洋生物，如藤壶、藻类、牡蛎、贻贝、石灰虫、浒苔、海鞘和海葵等在船舶外壳、海洋建筑物、养殖网箱等表面上无选择性地大面积粘附和沉积现象[1]。海生物污损会造成以下危害：①增加船底粗糙度、引起船舶航行阻力增加、能耗与排放加剧[2]；②加速海洋设施、建筑等结构件腐蚀，显著缩短它们的寿命[3]；③导致养殖网箱、定置捕捞的网衣等网孔、管道堵塞[4]；④损坏海洋仪器，导致仪器传动机构失灵、信号失真、性能降低，甚至安全隐患，造成巨

收稿日期：2014-09-12；**修回日期：**2014-09-23；**基金项目：**＊国家重点基础研究发展计划(973 计划)(2014CB643305)；国家自然科学基金(51202263，51335010)；宁波市自然科学基金(2014A610132)

作者简介：赵文杰(1981－)，男(汉)，河北邢台人，副研究员，博士；**研究方向：**海洋功能防护材料、表面工程

网络出版日期：2014-09-24 09：30；**网络出版地址：**http://www.cnki.net/kcms/detail/11.3905.TG.20140924.0930.003.html

引文格式：赵文杰，陈子飞，莫梦婷，等. 绿色海洋防污材料的表面构筑研究进展 [J]. 中国表面工程，2014，27(5)：14-31.

大经济损失[4]。

海生物污损的形成过程是各种海洋生物(图 1)经长时间的积累最终附着在船体、海洋设施等表面。最初细菌等海洋微生物在表面附着，然后一些多细胞浮游孢子等开始聚集，形成微生物膜，最后无脊椎动物和大型植物在微生物膜上附着[5]。大型海生物的幼虫和孢子首先接触带有生物膜的表面，然后在表面寻找合适位置，接着分泌粘液、变态繁殖，最终形成污损生物群落，见图 2。

海洋污损生物通过化学键合、静电作用、机械联锁和扩散作用等黏附机制附着于材料表面[6-7]。因此，在深入掌握海洋污损生物在材料表面附着机制的基础上，人类开发了多种防除污损生物的材料和技术。通过对污损生物在附着、生长过程中进行干扰破坏，从一定程度上减少了污损生物的附着，减缓或使其不能生长繁殖。

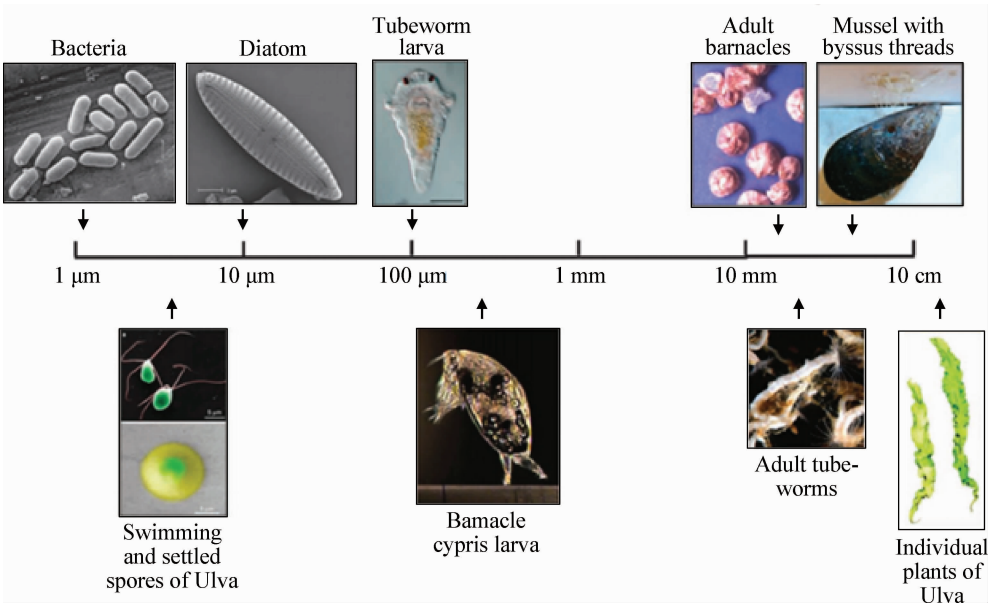


图 1　典型污损生物及其尺寸

Fig. 1　Size scales of representative fouling organisms

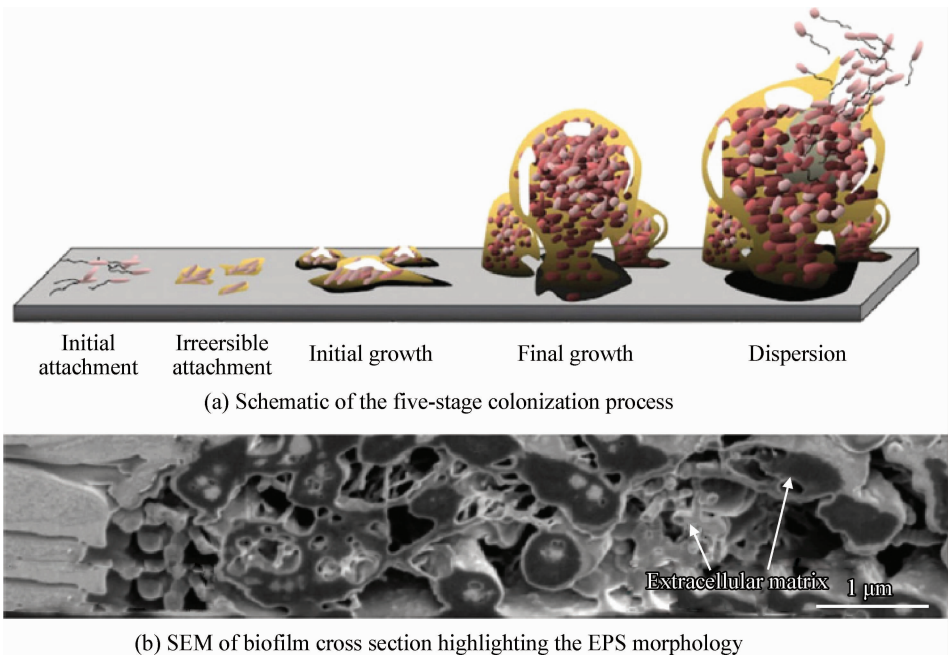


图 2　生物膜的发展过程及横切面实例[5]

Fig. 2　Biofilm development process and cross section example[5]

涂装防污材料是防除生物污损最行之有效的方法。然而,有机锡会在鱼类、贝类等体内积累,并且很有可能进入食物链,从而影响海洋生态。国际海洋组织已于 2008 年全面禁止在防污材料中使用有机锡[8]。目前,防污涂料中占主导地位的是含有氧化亚铜类防污剂的防污涂料,虽然铜元素的毒性相对于有机锡较低,但铜元素仍会导致海藻等生物死亡,破坏生态环境,国际协定也已限制防污涂料中铜元素的使用量[9]。因而,防污涂料将朝着无毒、环境友好型发展。

近年来,仿生防污涂料已渐渐成为人们研究的热点[10]。许多海洋生物如鲨鱼、海豚等表皮具有天然抗生物附着的特性,虽然长期生活在海水中,却很少有海生物附着在其表面[11-12],其身体机能与自身结构将防污性能发挥得淋漓尽致。海生物表皮的防污主要有两个因素:一是其自身分泌的粘液,降低了运动过程中水的阻力,同时驱赶其他附着生物;二是表皮存在的微/纳结构,这种微观结构减小了污损生物在表面的附着面积,使其附着不牢,在水的冲刷作用下很容易脱落。这给科学家们很大启发与灵感。基于此,科学工作者开始利用材料低表面能特性和材料表面微形貌来提高材料的防污性能。文中综述了几种依靠表面物化性能调控来获得具有优异防污表现的绿色防污材料的研究进展,包括低表面能涂层材料、亲水性表面材料、表面织构化涂层材料和表面植绒材料等。

1 低表面能海洋防污材料

低表面能防污材料是利用材料表面所具有的较低的表面能使海生物难以附着,或者即使发生附着,在外力的作用下也较容易脱落[13]。它不含任何毒性的防污剂,不存在有毒物质的释放损耗问题,以其环境友好性和良好的防污性而受到人们的重视。海生物在船体表面的附着一般是通过分泌一种黏液,这种黏液对船体表面进行润湿,并在其上进行分散,与基体表面发生粘结形成一种界面,进而达到粘附的效果。按照基体树脂进行分类,低表面能防污材料主要包括有机硅、有机氟、氟硅以及不含氟硅元素的 4 种类别。

1.1 传统的低表面能防污材料

1.1.1 有机硅系列

有机硅是指有机聚硅氧烷,根据其摩尔质量和结构的不同可分为硅树脂、硅橡胶和硅油等,不同的有机基团再与聚硅氧烷中的硅原子连结即可形成有机硅聚合物[14]。有机硅防污材料具有的低表面能和良好的稳定性主要源于分子结构中的 Si—O 键。一方面 Si—O 键比 C—C 键键能高、键角大,侧链基团对主链具有屏蔽作用,使得有机硅聚合物具有低表面能特性;另一方面 Si—O 键的强极性增强了 Si 原子上连接的烷基对氧化作用的稳定性。

桂泰江等[15]以正硅酸乙酯为固化剂,使之与端羟基有机硅树脂反应,得到交联固化的有机硅树脂,再配以适当比例的颜填料,可获得具有低表面能的有机硅树脂涂层,该涂层经过 110 天实海浸泡试验后,涂层表面基本以污泥污损为主;270 天后,涂层表面仅附着有少量藻类,并且经过海水冲刷后,涂层表面附着的污损海生物能够轻易脱落。

有机硅低表面能树脂中引入防污剂、硅油后防污性能获得进一步提升。史航等[16]将苯甲酸钠作为防污剂加入到硅树脂中制得硅树脂海洋防污材料,结果表明防污效果非常出色,几乎没有发现藤壶等大型海洋污损生物的附着。王科等[17]研究了硅油对低表面能有机硅防污材料性能的影响,结果表明,一定含量和相对分子质量二甲基硅油的添加有利于涂层表面能的降低和防污性能的提高。Trubya 等[18]研究了二甲基二苯基(PDMDPS)硅油的添加对二甲基硅(PDMS)烷弹性体防污性能的影响,结果表明,PDMDPS 的添加可降低藤壶、牡蛎等的附着量,在一定程度上提高了涂层的防污效果。

1.1.2 有机氟系列

氟原子电负性大、半径小,C—F 键较短、键能高(高达 486 kJ/mol)。氟原子之间的相互排斥作用形成包围碳链四周的氟原子堆,导致氟树脂以及含氟物质具有低表面能特性、很强的疏水性和一定的憎油性。当暴露于海洋中时,这种结构使表面分子扩散或重排降至最低,从而抑制了海生物附着,并且使其表面达到极低的表面自由能。

李鲲等[19]利用原子转移自由基(ATRP)聚合制备了聚 3-溴甲基丙烯酸丁酯(PBMA-Br)大分子引发剂及丙烯酸全氟烷基乙酯两嵌段共聚

物等系列含氟嵌段共聚物，所制备的共聚物膜具有低临界表面张力。当含氟嵌段质量分数达7.6%时，临界表面张力已经与 PTEE 相当，显示出明显的低表面能特性。Wynne 等[20]以大分子引发剂偶氮类聚（二甲基硅氧烷）来引发 4-[(1H,1H,2H,2H-全氟代辛基)甲氧基]苯乙烯三氟甲苯溶液聚合，合成的聚合物最低表面能约为 10.5 mN/m，最高水接触角为 122°。王红丹等[21]利用 ATRP 聚合法合成了结构明确的含氟嵌段共聚物，该聚合物膜具有较低的表面自由能，将含该氟嵌段共聚物加入到聚丙烯酸酯树脂中后，混合树脂表面自由能降低明显，体现出明显的迁移行为。

尽管有机氟树脂具有优异的低表面能特性，但也有一些制约其应用的缺点，如固化温度高、涂层与基体的附着力差、价格昂贵等。

1.1.3　氟硅系列

氟碳树脂为刚性聚合物，涂层表面主要通过界面之间的剪切来实现污损物的脱落，因此需要较高的能量。而有机硅类弹性涂层表面污损物的脱落主要通过剥离方式发生，所需能量较少，但是涂膜软、易形变。因此，结合氟碳树脂和有机硅树脂各自的优点，可以获得性能更加优异的防污材料。

张祖文等[4]通过物理冷拼法制备了氟硅树脂，并以其为基料配制成氟硅防污材料，通过为期一年的实海挂板试验后，虽然氟硅防污材料接触角随时间的延长而变小，但其兼顾了氟碳材料和有机硅材料两者的优点，防污效果优于单纯的氟碳材料和有机硅材料。李永清等[22]将侧链带有氨基官能团的聚硅氧烷与经表面处理过的聚四氟乙烯填料共混，研究结果表明，所得共混聚合物具有非常低的表面能和良好的综合性能。范波波等[23]将氟碳树脂和有机硅树脂等以物理共混的方式制备了有机硅改性氟碳树脂材料，改性涂层与普通氟碳涂层比较，吸水率下降 4%，对水接触角提高 31.4°，同时增强了涂层的抗粘性。

1.1.4　其他低表面能树脂系列

还有一些聚合物虽然不含氟硅元素，但表现出低表面能特性，主要典型代表为改性聚氨酯为基料，如将具有亲水性的水性聚氨酯改性后可以使其具有较低的表面能。詹媛媛等[24]以聚醚 210(N210)，异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)为基本单体，用亲水亲油平衡值(HLB)很低的长脂肪链的硬脂酸单甘油酯封端合成了水性聚氨酯树脂，亲油的长碳脂肪链降低其表面能到 33 mN/m。赖小娟等[25]以聚己内酯二元醇(CAPA)为软段，异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)和六亚甲基二异氰酸酯(HDI)为硬段，环氧树脂 E-44 为大分子交联剂，制备了改性水性聚氨酯的固化膜，该膜对水的接触角增大，拒水性增强。

1.2　改性低表面能防污材料

1.2.1　有机硅改性聚合物

有机硅树脂虽然有很多优点，仍存在对基材的附着力和重涂性都较差，作为成膜物单独使用时效果不好等缺点，因此需要对有机硅树脂进行改性的研究。目前有机硅改性低表面能树脂主要包括环氧树脂改性有机硅类、丙烯酸酯改性有机硅类、聚氨酯改性有机硅类、聚醚改性有机硅类、聚酰胺改性有机硅类以及聚芳砜改性有机硅类。除了对有机硅树脂分子结构化学改性外，纳米技术、表面改性技术及等离子体技术也用于有机硅低表面能涂层的改性，使其具备更好的防污、防水性能[26]。

田军等[27]以环氧改性有机硅橡胶为基料，以辐照聚四氟乙烯、石墨层间化合物和氟化碳酸盐等粉末为添加剂，获得一种低表面能防污涂层，经过一年的实海挂板试验，海生物覆盖率约为15%左右，涂层表面只有少量的藤壶、绿藻、水螅附着，且附着不牢固，防污效果良好。陈美玲等[28]以有机硅改性丙烯酸树脂为基料，通过添加超细颜填料和纳米 SiO_2，制备了涂膜表面具有微/纳米阶层结构的低表面能船舶防污材料。经一个月的实海浸泡试验后，发现未涂防污材料的空白板上长满了藤壶和石灰虫等海洋生物，而涂膜表面具有的微/纳米结构能有效地提高材料的疏水性能和防污性能，接触角 $\theta=149°$ 的涂膜表面附着的海洋生物数量明显减少。杨莉等[29]利用乳液聚合法合成羟基丙烯酸树脂，用硅氧烷对丙烯酸树脂接枝改性，制备出以丙烯酸树脂为主链、低表面能兼具水解特性的有机硅为侧链的接枝共聚物，以此共聚物为基料获得自抛光及低表面能复合型防污材料，合成的接枝共聚物表面能达到 23.63 mN/m，达到共聚物低表面能的设计要求，可用于防止海生物附着。

当前,关于有机硅树脂低表面能基料的研究与应用主要集中在改性聚二甲基硅氧烷树脂和改性硅橡胶为基料的防污材料。有机硅树脂还存在一些缺点,如:容易水解、表面能水中浸泡后会增加、机械强度差、需要定期清理维护,其作为海洋防污材料仍需进一步完善,才能获得理想的防污效果。

1.2.2 有机氟树脂改性

利用有机氟改善基料的表面张力可以实现涂膜的低表面能。将氟元素引入到涂料中的方法分成两大类:①物理共混法,以填料、共混物或者表面活性剂的方式将简单的氟化物或氟树脂等引入到涂料中。杨启如等[30]通过氟碳树脂对丙烯酸树脂的物理共混改性,制备出了比丙烯酸树脂和氟碳树脂表面能更低的无毒型海洋防污材料,这主要是两种树脂共混形成的微相结构协同作用的结果。②氟聚合物,包括合成橡胶和合成树脂,由氟化物单体共聚或均聚得到。低表面能氟树脂主要通过将具有低表面能性质的官能团固定在涂膜表面获得。王磊磊等[31]以甲基丙烯酸十二氟庚酯为氟原料制备了具有低表面能特性的氟改性苯丙树脂,探讨了氟单体用量及软硬单体比例对树脂性能的影响。研究发现:氟单体含量为 17.3%、软硬单体比值为 0.46 时,树脂性能较好,对应的防污材料防污性能也最佳。汪水平等[32]以 N-乙基,N-羟乙基全氟辛基磺酰胺和十六烷基烯酮二聚体反应合成含氟表面活性剂,然后在固化剂和促进剂的作用下将此含氟表面活性剂与环氧树脂进行反应,制得有机氟改性环氧树脂复合物。此改性树脂具有突出的低表面能和良好的疏水性。陈美玲等[33]研究了不同氟单体(丙烯酸六氟丁酯,甲基丙烯酸六氟丁酯,甲基丙烯酸十二氟庚酯)和丙烯酸类单体进行自由基聚合,发现改性的丙烯酸树脂的表面能明显降低,含有叔碳原子和甲基结构以及分子中含有 12 个氟原子的甲基丙烯酸十二氟庚酯单体效果最为理想。

1.2.3 氟硅改性树脂

氟硅改性树脂通常是用有机硅材料来改性氟碳树脂,主要有两种改性方式:①具有反应活性官能团的氟碳树脂与硅化合物反应;②氟单体与硅氧烷单体的共聚[34]。

Rizzo 等[35]用 2-双[4-(二甲基羟基甲硅烷基)苯氧基]-1,2,3,3,4,4-氟环丁烷和 1,2-双[3-(二甲基羟基甲硅烷基)苯氧基]-1,2,3,3,4,4-六氟环与 α,ω-硅醇封端的 3,3,3-三氟丙基甲基硅氧烷低聚物共聚,制备出了具有较好防污表现的有机硅改性氟硅树脂。薛伟等[36]利用硅氢化反应制备了含硅氟环氧树脂,并与环氧树脂复配使用来制备低表面能防污涂层,结果表明,当树脂体系中含硅氟环氧树脂的质量分数为 15%时,涂膜对水的接触角达到 108°,具有优异的防污性能,该树脂在低表面能防污材料中具有较好的应用前景。相对于普通的防污材料,以氟硅树脂为基料的防污材料具有更好的憎水、憎油、憎污性能,而且稳定性好,是无毒防污材料未来发展的重点方向。

1.3 低表面能防污材料的控制因素

低表面能防污材料的主要控制因素包括如涂膜表面能、表面光滑性、涂膜厚度、弹性模量、极性和表面分子流动性等[37]。涂料的基体树脂不同,控制因素有很大差别。氟碳树脂表面的海洋污损生物脱离方式倾向于剪切,所以表面能是最主要的控制因素;污损生物在有机硅化合物表面通过剥离方式脱落,故弹性模量和涂层厚度成为主要的影响因素。在研发防污涂料的过程中,要抓住不同树脂的主要控制因素,根据基体树脂的特点采用不同的设计思路。

近年来,低表面能海洋防污材料已取得发展迅速,但是仍存在部分技术难题需要解决。单一的低表面能防污材料只能使海洋生物附着不牢,需要定期处理,但是在清除的过程中又会破坏涂膜的表面,减少了涂层的使用寿命,同时会耗费大量资金。将来,把当前使用效果良好的环保型生物防污剂,如:Copper omadine(吡啶硫酮铜)、Sea-nine 211(4,5-二氯代-2-正辛基-4-异噻唑啉-3-酮)、Irgarol 1051(N-环丙基-N′-(1,1-二甲基乙基)-6-(甲基硫代)-1,3,5-三嗪-2,4-二胺)等引入到低表面能防污材料中增强其防污效果是一个重要研究方向[38]。

2 亲水性表面防污材料

亲水材料可以吸收大量的水分进入它们的结构中,形成一层致密的结合水层,导致分子链具有比较大的排斥体积,而海水里的蛋白或微生

物若想粘附于基质表面，必须破坏这层致密的水层，基于此原理，亲水性表面可有效阻止蛋白及微生物的接近。当前关于亲水性表面的研究，主要分为 3 类：基本亲水型、亲水疏水两亲型和两性离子亲水型。

2.1　基本亲水型

亲水性表面材料的研究主要集中在含有 OEG 或 PEG 的聚合物。Soeren Schilp 等[39]在材料表面接枝不同长度链段的 PEG，而后测试了舟形硅藻、纤维蛋白和石莼孢子在表面的粘附情况。结果表明：含有 2 个以上重复单元的寡聚聚乙二醇 OEG 和长链 PEG 均能有效的防止蛋白和细胞的粘附。

洪飞等[40]合成了一系列聚甲基丙烯酸-甲基丙烯酸三丁基硅烷酯-丙烯酸三元无规共聚物涂层，通过实海挂板测试了其海洋防污性能。研究表明：涂层在浸入海水后逐渐水解，由于交联的作用在表面自生成一层富含羧酸根离子的薄层水凝胶并吸水膨胀。实海挂板测试表明这种表面自生成水凝胶涂层相较于未交联涂层展现了更好的防污性能，附着的藤壶数目明显减少，且其防污性能随着涂层中可水解单元含量的增加而增强。

Tobias 等人[41]通过自由基聚合将甲基丙烯酸羟乙酯和乙二醇单甲基丙烯酸酯聚合成水凝胶，分别采用藤壶、孢子和舟形藻 3 种不同的细菌对其进行防污性能测试，结果表明：这种水凝胶涂层具有非常好的防污效果，可有效降低所测试的污损生物的附着。

2.2　亲水疏水两亲型

亲水疏水两亲型的材料一般是由亲水段和疏水段组成的嵌段共聚物或接枝共聚物，其表面构象会因环境变化而产生变化，从而对海洋生物具有迷惑作用。因此亲水疏水两亲型表面相当于给亲水表面增加了多重防污机理。

Krishnan 等人[42]研发出了具有亲、疏水两性链段的新型两亲嵌段聚合物表面（聚乙氧基氟化丙烯酸-b-聚苯乙烯）。结果表明，该表面可以明显降低海生物吸附量，在抗蛋白质非特异性吸附方面表现卓越，并且这种聚合物的表面能有效降低石莼和舟形海藻的吸附，显著减少藤壶幼虫的附着密度。

张广法等[43]将具有疏水性低表面能的含氟化合物甲基丙稀酸[N-甲基全氟己烷磺酰胺基）乙酯和已被证实具有良好抑制蛋白质吸附性能的亲水单体聚乙二醇单甲醚-甲基丙稀酸酯共聚来制备两亲性嵌段共聚物。研究发现，两亲性含氟嵌段共聚物膜具有很好的抑制蛋白质吸附的性能，研究认为嵌段共聚物表面的微相分离结构和水环境中发生的表面重组是其产生优异防污性能的主要原因。

2.3　两性离子亲水型

两性离子聚合物具有亲水的阴、阳离子基团，能够高度水化从而具有独特的抗生物污染性能，即能够阻抗非特异性蛋白质的吸附、细菌黏附和生物膜的形成[44]，其作用机理为空间排斥效应和水化理论，有望用于海洋防污领域。

Chen 等人[45]成功制备出两性离子的磷酰胆碱自组装层。并利用实验室的粘附测试和分子仿生技术两种方式评价了其抗蛋白吸附性能。结果表明，该两性离子自组装层具有较好的抗蛋白吸附性能。并且当两性离子达到电中性平衡时，防污效果最佳。作者认为，此时两性离子具有最强的水合性，即最强的亲水性，且两性离子与蛋白的静电作用也进一步阻止了非特异性蛋白的吸附。

Bernards 等人[46]利用原子转移自由基聚合成功制备了两性离子的聚合物刷。该刷状聚合物由带正电的单体和带负点的单体聚合而成。而后分别用纤维蛋白原（FBG），溶解酶（LYZ）和牛血清蛋白（BSA）对其进行了抗非特异性蛋白测试。试验结果表明，该聚合物刷对带负电荷的 FBG、带正电荷的 LYZ 和电中性的 BSA 均有极佳的防污性能，而在这点上明显要优于含有 PEG 的亲水性材料。

关于两性离子聚合物表面抗生物附着的机制[47]主要有 3 种：第一是 Mackor 模型，认为两性离子聚合物通过自身的物理屏障作用阻隔了细胞/蛋白等与材料的接触；第二是立体排斥模型；第三是两性分子的水合作用。

目前，关于亲水表面防污材料主要研究还处于医学领域，考察较多的是各种蛋白与表面的吸附及脱附作用，在海洋防污领域的工作刚刚起步。未来该种材料的研究重点是其在海洋环境

中的稳定性及实海防污效果。

3 表面织构化防污材料

3.1 仿生织构化防污材料

当前仿生织构化防污材料中，关于鲨鱼和海豚表皮形貌仿生的研究最多。鲨鱼表皮是由一层层盾形鳞片组成，而每片鳞片上又布满了条纹状沟壑，正是这样一种阶层结构使得污损生物难以在鲨鱼表皮附着，即使发生了附着，当鲨鱼在水中游动时，也可以使表面污损生物很容易脱附[48]。在船舶上使用仿鲨鱼皮涂层能够明显降低生物污损，提高航行速度，节省能源消耗[49]。罗爱梅等[12]用环境扫描电镜(ESEM)对鲨鱼表皮的形貌结构进行了观察，发现鲨鱼表皮覆盖了一层微米级的鳞片，排列致密有序，而且鳞片上有凹槽和凸起，是一种非光滑不稳定表面形态，如图 3 所示。通过贻贝成体和硅藻的附着试验，发现鲨鱼表皮对贻贝成体的防污能力较弱，对微观生物硅藻的附着具有一定的抑制作用。

与鲨鱼不同，海豚皮肤光滑没有鳞片，而是存在一层不稳定的绒毛，受此启发，华盛顿大学的 Karen Wooley 研究团队在该方面开展了大量的科学研究[50-55]。他们通过模仿海豚皮肤的外形和组织而研制的涂层很好的达到了减少海洋污损生物附着的目的。传统观点认为粗糙表面不具有防污效果，然而鲨鱼、海豚这些生物表皮表现出优异的防污特性，以及 Karen Wooley 团队的研究工作打破了这个传统观点，从此人们开始更多的关注利用仿生结构构筑来获得环保型防污新材料。

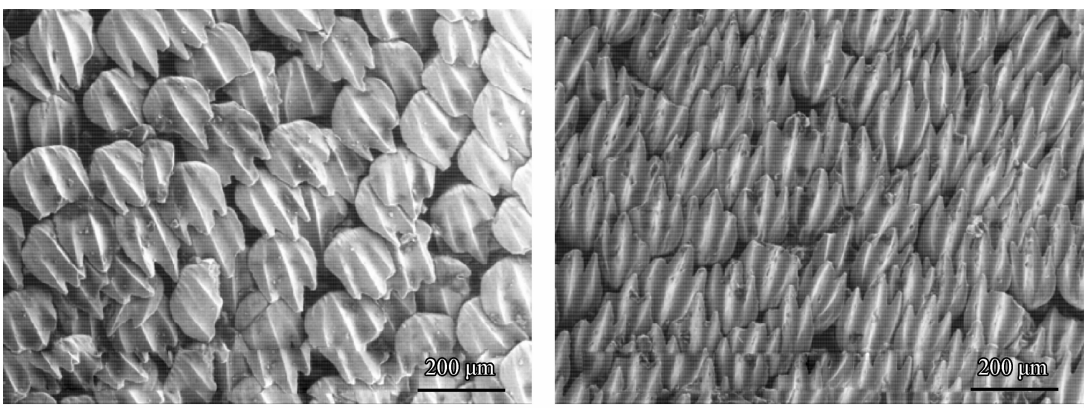


图 3 鲨鱼皮背部和腹部形貌[12]

Fig. 3 Morphologies of back and abdomen on a shark skin[12]

除了鲨鱼和海豚表皮，研究者对其他生物的表皮形貌及防污效果也进行了深入研究，Bers 等[56]研究了自然界中的几种生物表皮的微观形貌对防污的影响，他们以环氧树脂为主要原料制备了仿蟹壳、贻贝壳、真蛇尾和猫鲨表皮的涂层，它们的表皮有类似山丘或凸柱或沟槽状的形貌(如图 4)，并探究了不同形貌涂层对藤壶、贻贝、纤毛虫等的防污效果，结果表明，仿蟹壳形貌的涂层在 3 周内可抑制藤壶的附着，但在第 4 周对藤壶幼体无明显抑制作用，对贻贝和纤毛虫的附着量基本没有影响；仿贻贝壳形貌涂层在第 1 周藤壶的附着量明显降低，但对藤壶的抑制效果越来越弱，到第 4 周甚至比无形貌的涂层的附着量还要多；仿真蛇尾形貌和仿猫鲨形貌的涂层均对纤毛虫有较好的防污效果。

陈子飞等[57]制备了表面具有甲鱼壳正负形貌的仿生织构化有机硅改性丙烯酸酯涂层，该涂层表面存在类似颗粒状突起的微/纳结构，表面疏水性增强，与空白涂层相比，可使蛋白质、舟形藻和新月藻的附着量分别降低 58%、69%、50%和 46%、52%、53%。万菲等[58]分别在间苯二酚-甲醛和聚二甲基硅氧烷(PDMS)弹性体上构筑了三叶草表面的正负形貌，考察其防污效果，结果表明这两种形貌均对小球藻有较好的防污效果，如图 5 所示，他们又进一步通过原子转移自由基聚合在织构表面接枝了聚(3-磺丙基丙烯酸甲酯)，使得涂层具有自清洁作用，大大提升了对小球藻的防污性能。

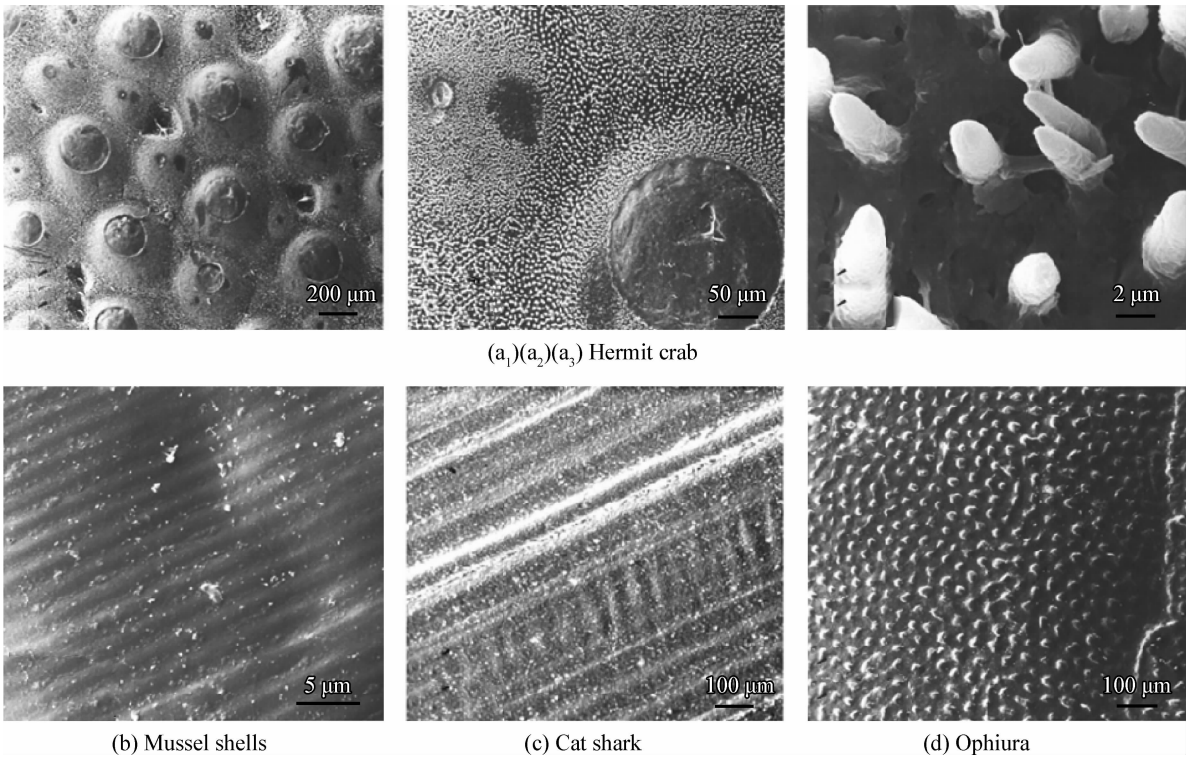


图 4　寄居蟹、贻贝壳、猫鲨和真蛇尾的表皮形貌[56]

Fig. 4　Skin morphologies of hermit crab, mussel shells, cat shark and ophiura[56]

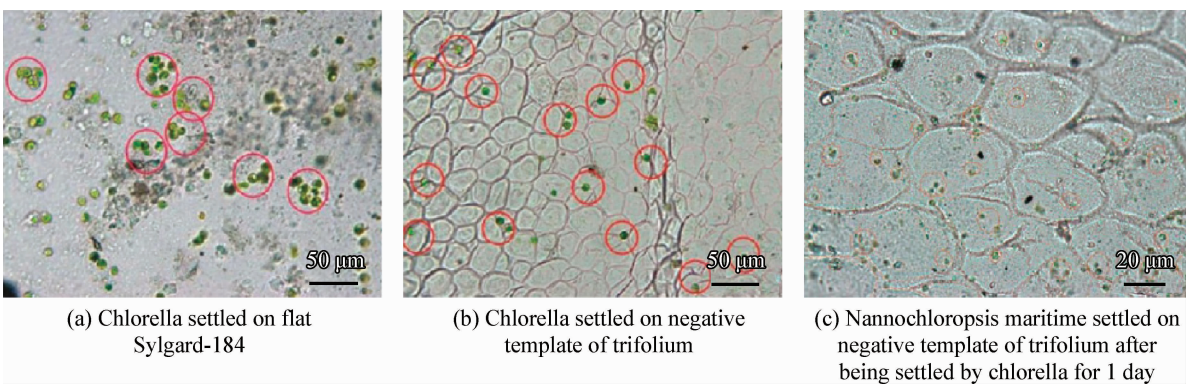


图 5　小球藻在平滑的 Sylgard-184 和三叶草的反形貌模板上，以及水生微球藻在三叶草的反形貌模板经小球藻附着 1 天后的附着形貌[58]

Fig. 5　Morphologies of chlorella settled on flat Sylgard-184 and negative template of trifolium, and nannochloropsis maritime settled on negative template of trifolium after being settled by chlorella for 1 day[58]

白秀琴等[59]选择贝壳为仿生对象，以底栖硅藻中的舟形藻为研究对象，建立了贝壳表面特征参数与舟形藻附着量的关系模型，具体的研究思路和路线如图 6 所示。他们从物理学角度探讨了贝壳粗糙表面抗舟形藻附着的机理，明确了贝壳表面抗海洋污损生物附着与其表面微观形貌的相关性，提出了基于生态系统抑制海洋污损生物附着的基本概念。这为研究仿生形貌与污损生物之间的构效关系提供了一个更加全面和强大的研究方法，获得的结果更加接近实际。

3.2　规则织构化防污材料

在仿生织构化表面的基础上，人类发展了规则化人工表面的制备，这样更突出了设计的主动性，可实现大面积制备，更有利于建立织构化表面形貌、几何参数与污损生物防污效果之间的构效关系。

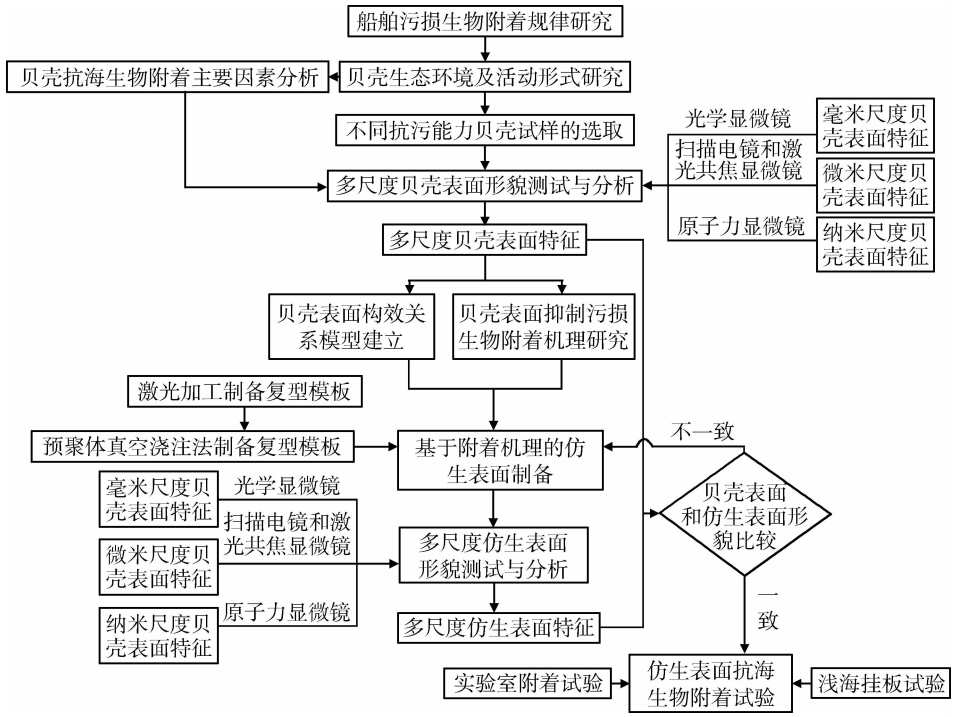


图 6 贝壳粗糙表面抗舟形藻附着机理研究路线[59]

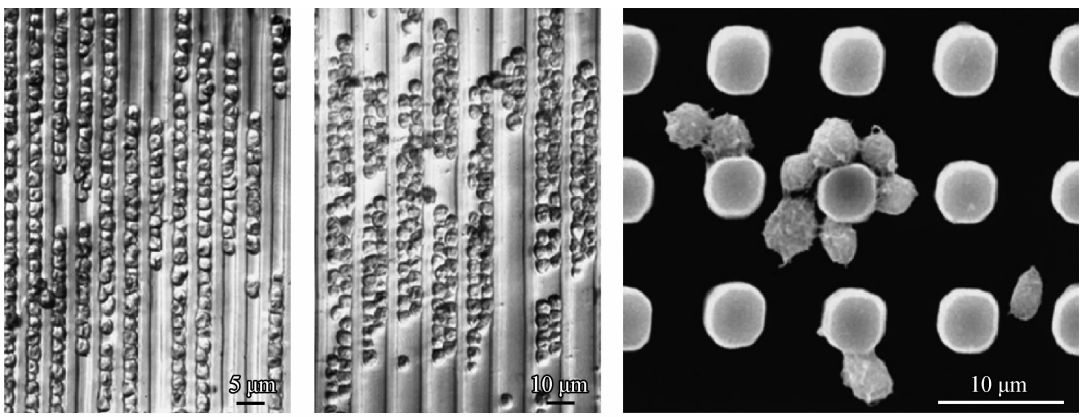
Fig. 6 Research route of the resistant mechanism for navicula on rough shell surface[59]

英国伯明翰大学的 Callow 研究团队及美国佛罗里达大学的 Brennan 研究团队在聚二甲基硅氧烷(PDMS)表面设计制备了凸柱、凹坑、沟谷等多种几何尺寸不同的图案结构,考察了结构对浒苔孢子附着行为的影响[60-63]。他们发现,孢子的附着数量与表面图案的种类、几何尺寸有关,且孢子对附着位置有选择性,容易附着于凹陷区域,而在柱状结构表面,孢子易围绕柱状体附着,如图 7 所示。

Callow 等利用表面工程粗糙度(Engineered roughness index, ERI)的概念对几何图案进行了数值转化,即:

$$ERI = \frac{r \times df}{1 - \varphi_s} \tag{1}$$

式中,r 为粗糙度因子,即实际表面积与投影面积的比值,实际表面积包括顶部、侧壁和凹下部位面积;df 为自由度;φ_s 为突起面积占投影面积的比值。



(a_1)(a_2) In valleys (b) Adjacent to pillars

图 7 浒苔孢子在沟谷和凸柱织构涂层上的附着形貌[61]

Fig. 7 Enteromorpha spores settled in valleys and settled adjacent to pillars[61]

研究发现，孢子的附着数量与 ERI 之间呈线性递减关系，即附着孢子个数 $N=796-63.5\times ERI$。ERI 的计算公式还被进一步修正为：

$$ERI=\frac{r\times n}{1-\varphi_s} \tag{2}$$

式中，n 为材料表面上图案的种类数。材料表面形貌的种类和表面粗糙度是影响结构表面防污效果的关键参数。因此，在材料表面设计一定的仿生形貌、规则织构及复合结构，将极大的增强材料表界面的防污效果。

Scardino 等[64]人在聚酰亚胺涂层表面构筑了类似于贻贝外壳形貌的涟漪状织构，选用 4 种大小不同的硅藻对其进行防污测试，研究表明：藻类在涂层表面的接触面积越大，越容易附着，而当藻类尺寸大于织构尺寸时，藻的附着点少，不容易附着，如图 8 所示。

海洋污损生物在不同尺度的人工表面织构上附着情况并不相同，如表面粗糙度 33～97 μm 的表面可以防止某种藤壶类生物的附着，当粗糙度达到 2～4 mm 时，表面上附着的藤壶类生物就会大大减少，而表面粗糙度为 0.5～1 mm 的表面却易于被硅藻、苔藓虫、纤毛虫和贻贝附着，因此单一结构难以同时防止多种海洋污损生物的附着。

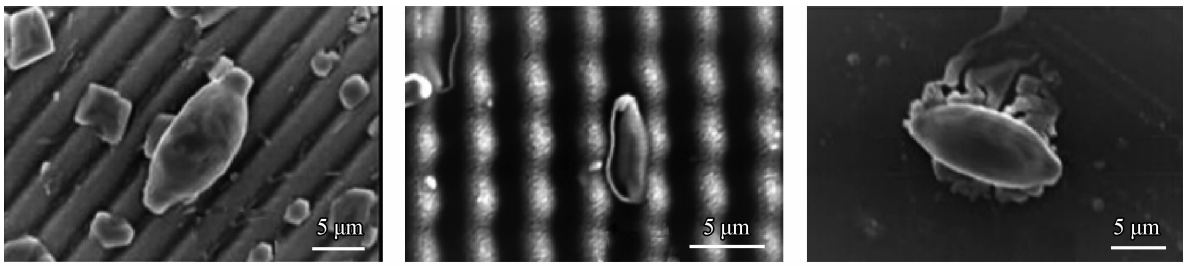


图 8　藻类在仿贻贝壳和樱蛤壳织构涂层及无织构涂层表面的附着形貌[64]

Fig. 8　Attachment morphologies of diatoms on textured and control coatings [64]

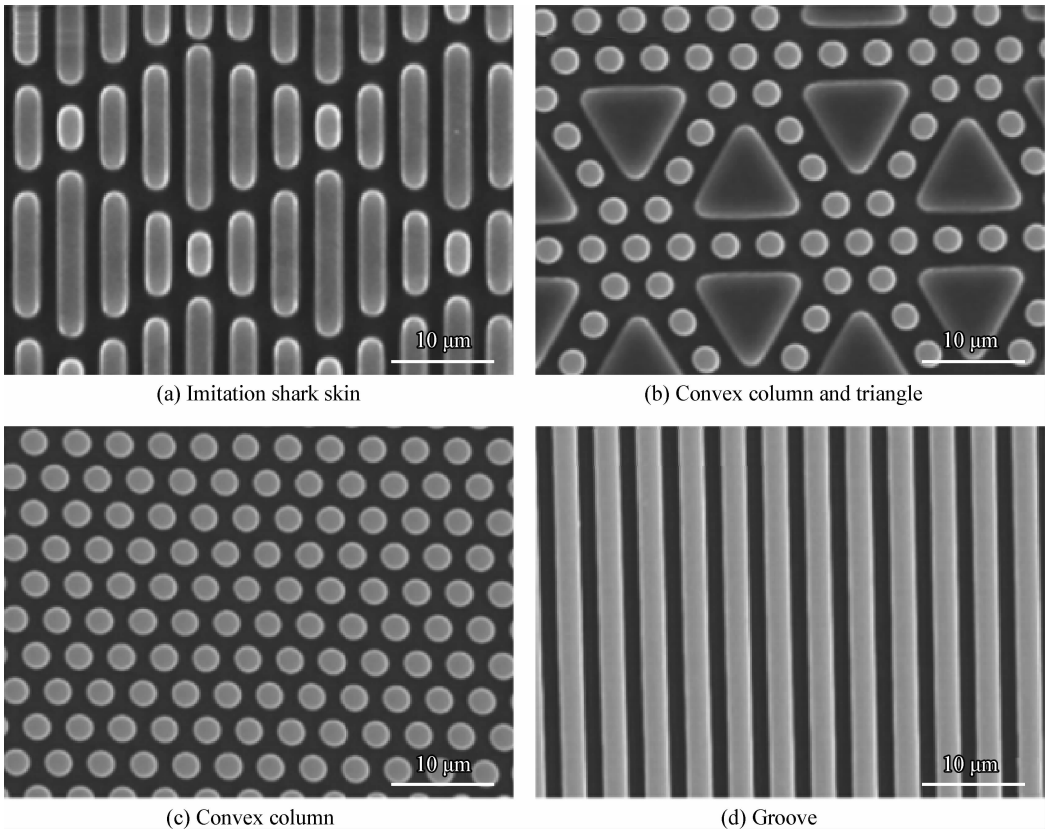
Schumacher 等[65]在 PDMS 上构筑了 4 种不同的织构，如图 9 所示，凸柱的直径和间距均为 2 μm；沟槽织构中突起和凹陷的宽度也均为 2 μm；凸柱和三角形的混合织构中三角形边长为 10 μm，凸柱直径为 2 μm；仿鲨鱼皮的织构中，宽度为 2 μm，长度为 4、8、12 和 16 μm。

测试它们对石莼孢子的防污效果，结果表明，仿鲨鱼皮织构涂层上孢子的附着量最少，光滑无织构的涂层上孢子的附着量最多，对于沟槽织构，孢子大部分以架桥的方式附在表面；对于凸柱织构，孢子附在凸柱上面，凸柱孔隙之间没有孢子附着；对于凸柱和三角形的混合织构，大部分孢子附着在凸柱上面和三角形边缘部分，而三角形上无孢子附着；对于仿鲨鱼皮的织构，孢子附着量最少，分布在棱形的边缘。表明鲨鱼表皮独特的几何结构为其带来优异的防污效果。

Vucko 等[66]同样在 PDMS 上构筑了不同尺寸的沟槽形貌，凹槽分为方形的和半圆形的，凹槽的宽度有所不同，如图 10 所示，考察了对新月藻和双眉藻以及苔藓虫和牡蛎幼虫的附着情况。结果显示，对于新月藻和双眉藻来说，当织构尺寸小于这两种藻时，附着量比较少，对藓虫和牡蛎幼虫而言，当织构尺寸与这两种幼体相接近时附着量较少，这可能与生物在织构上的“附着点”有关，生物在表面的附着点越少越不容易附着。

许季海等[67]系统研究了 3 种不同织构形貌及其几何参数（凸柱、凹坑和沟槽）对丝藻、新月藻和舟形藻的防污行为。与无形貌的涂层相比，间距为 3 μm 的凸柱织构涂层可使舟形藻的附着量降低 73%，间距为 12 μm 的沟槽织构可分别使新月藻和丝藻的附着量降低 81%和 92%，表明不同的织构及其几何尺寸对藻类的防污效果不同。

蔺存国等[68]制备了一种表面呈现均匀密布的球形突起微结构低表面能防污材料，球形直径 10～100 μm，具有较好的防硅藻附着性能。郑纪勇等[69]采用 PDMS 翻模复制的方法制备成如图 11具有十字形图案的微结构，基本单元呈十字柱状，末端呈锥形，交错排布，形成阵列微结构的防污材料。微结构的十字形图案和排列方式降低了污损生物与材料间的接触面积，并增加了材料表面的疏水性，从而可有效防止石莼孢子、硅藻和藤壶幼虫等污损生物附着。



(a) Imitation shark skin (b) Convex column and triangle

(c) Convex column (d) Groove

图 9 在 PDMS 上构筑的不同织构形貌[65]

Fig. 9 Morphologies of different textures engineered on a PDMS surface[65]

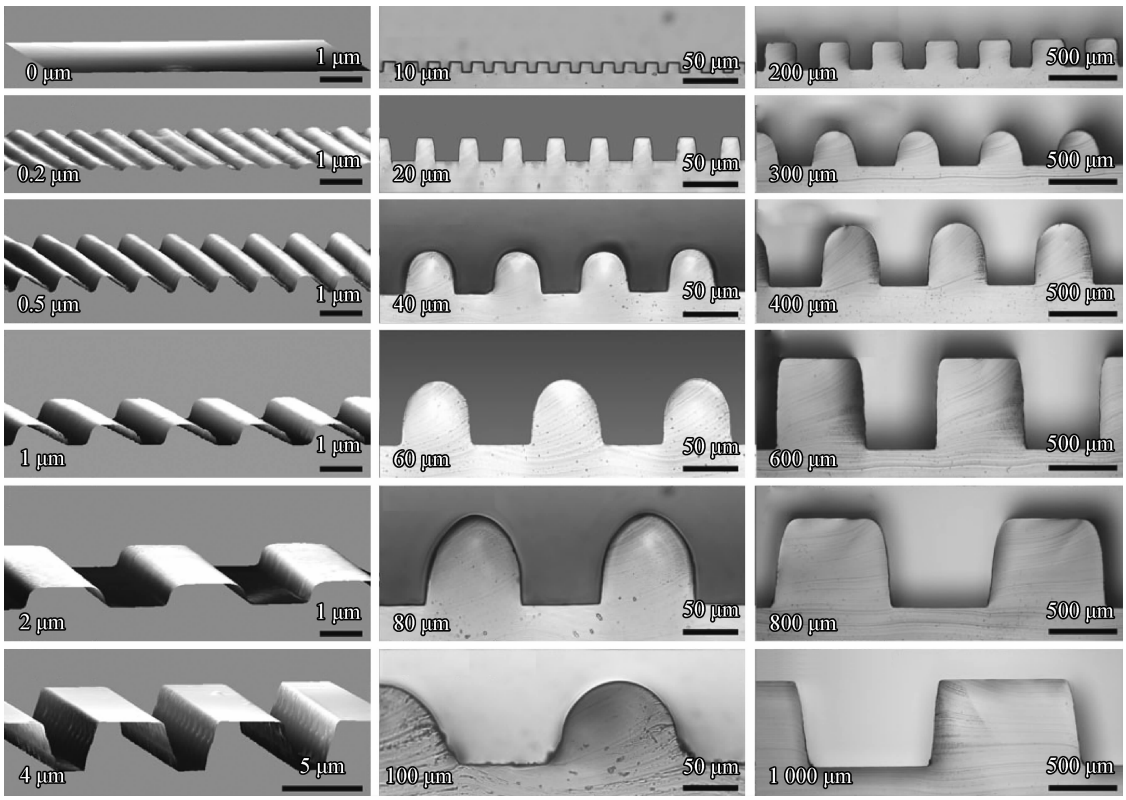


图 10 不同尺寸的沟槽形貌[66]

Fig. 10 Groove shapes of different size[66]

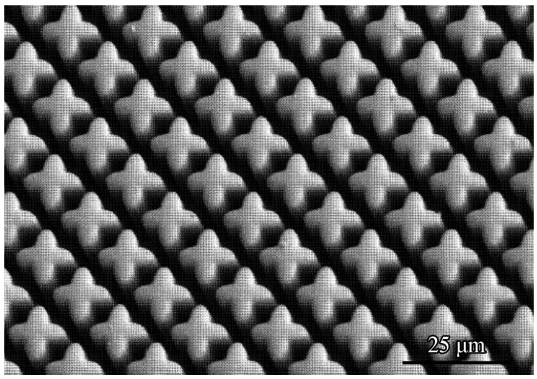


图 11　十字图形阵列结构图[69]

Fig. 11　Micro structure of cross graphics array[69]

Myan 等[70]人根据织构形貌的大小、长度、宽度、间距等对防污效果有很大的影响，提出具有“宏观织构”(Macro topographies，1～100 mm)的涂层不具有防污效果，而具有“微观织构”(Micro topographies，1～1 000 μm)的涂层的防污效果要视织构的具体参数而定，并以石莼孢子为例，列举了在 3 种不同织构尺寸的涂层上孢子的附着行为，如图 12 所示，A 图中凸柱和沟槽之间的间距均为 5 μm，孢子恰好附着在织构之间，与其他孢子相比，其与涂层的接触面积最大，而且织构对它们形成一种保护作用，所以孢子在 A 上的附着量是最大的；B 中织构间距比 5 μm 大，为增大接触面积孢子易聚集在凸柱周围，防污效果也不理想，但由于间距比 A 大容易被冲刷掉一部分，所以比 A 的防污效果略好；对于 C，其间距小于 5 μm，孢子只能在织构之间以“架桥”的形式附着，接触面积最小，附着不牢，容易在外力冲刷作用下脱落，防污效果最好。

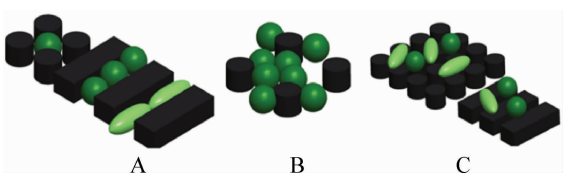


图 12　生物体(绿色)在不同结构上的附着模型[70]

Fig. 12　Attachment model of organisms (green one) on topographically varied structures[70]

Granhag 等[71]研究了粗糙度对石莼孢子附着的影响，发现，相对于最光滑的表面($Rz=1$ μm)和最粗糙的表面($Rz=100$ μm)，当粗糙度 $Rz=25$ μm时，石莼孢子在涂层上的附着量最大，由此得出改变表面织构形貌造成粗糙度的改变可能是防除生物污损的原因之一，为制备织构化防污涂层提供了一条可靠路径。Petronis 等[72]在 PDMS 表面构筑了金字塔形和沟槽状的织构，考察了介虫在表面的附着情况，并测定了涂层表面的粗糙度 Ra，Rz，Rsm，$Rdsr$ 和 $Rdva$ 及疏水性，采用表征了表面微结构，发现藤壶密度和表面的疏水性密切相关，附着量随着 Ra 和 Rdsr 数值的增加而降低。这些表面可以成功的降低甲壳动物类的附着。

Berntsson 等[73]在聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)表面构筑了不同(深度、宽度、倾斜度)的沟槽织构，考察了藤壶和介虫的附着情况，与光滑无织构的涂层相比，织构化涂层均可降低藤壶的附着，最大可降低 98%，发现纵向织构比单一的凸柱或凹坑织构的防污效果好，这可能是不同的织构对生物在表面的附着强度影响不同。

Vasudevan 等[74]人研究了不同织构涂层对细菌(大肠杆菌)的防污效果，以 PDMS 为主要成膜物，构筑了六边形凹坑、凸柱，十字架和鲨鱼皮的形貌织构涂层，如图 13 所示，研究发现，大肠杆菌更容易附着在涂层织构中的凹陷区域，其中十字架形貌的涂层大肠杆菌的附着面积最小，认为由于十字架形貌的涂层的凹陷区域面积覆盖率最小，而且处于 Cassie 热稳定状态，浸入液体中会形成“空气袋”，抑制了细菌跟涂层的接触。

各国科研工作者已设计开发出多种类型和几何参数的表面结构防污材料，仿生表面和人工表面均具有出色的防污效果，利用表界面形貌调控开构筑高效环保型防污材料已取得了很好的进展。但是当前对材料表面结构设计包括材料选择、形貌种类、几何参数、表面粗糙度没有统一的方法和研究标准，所得出的结果不具有普适性。对于污损生物的选择及附着机理主要集中在污损生物的几何尺寸与防污材料表面的微结构尺寸的关系上，而对污损生物分泌的粘液在表面的润湿与化学作用机制研究甚少。不同的海洋污损生物在不同尺度微结构的表面上附着和污损表现不同，单一结构不能同时对多种污损生物发挥有效的防除作用。未来表面结构防污材料必然朝着复合化、多尺度方向发展。同时也应该把更多的注意力放到污损生物分泌的粘液物质与织构化表面的化学作用机制上，这样才能获得更加全面、客观的防污机制。

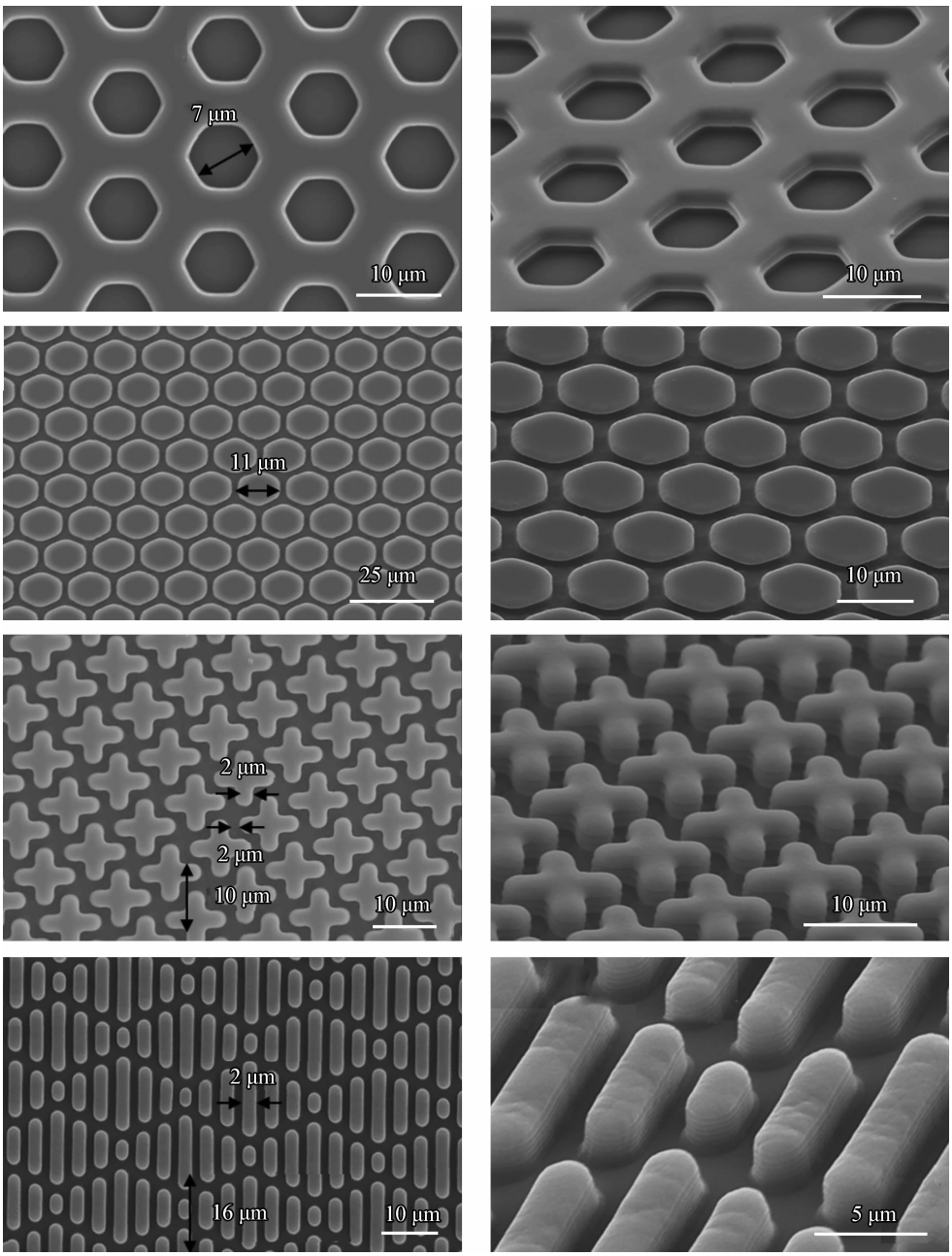


图 13 不同织构形貌[74]

Fig. 13 Different textured morphologies[74]

4 表面植绒防污材料

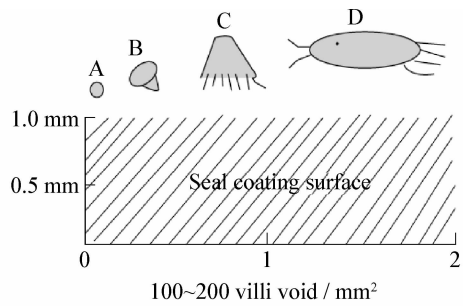
同鲸鱼和鲨鱼一样，海狮虽然长期生活在海水中，却很少有海洋生物附着在其表面。研究海狮的表面，发现其表皮有一层细密的绒毛层，进一步观察发现这层绒毛层会随海水波动而左右摇摆。受此启发，瑞典工程师 Kjell 在 20 世纪 90 年代开发了表面植绒防污技术。表面植绒防污技术由是一种依靠物理作用防污原理的无毒海洋防污技术。后来，Kjell 开发了在环氧树脂层上涂覆一层充有静电的极端密集纤维的防污技术[75]。他们采用静电场的方式，使纤维“植”入涂有粘合剂的基材上，形成纤维表面，从而防止海生物附着，称为植绒型防污技术[76]。该技术自开发以来便成为海洋防污材料研究热点。

表面植绒的防污原理主要基于绒毛层成为基材的物理屏障，阻挡海洋污损生物的的附着，主要分为两方面[77]：一是绒毛之间小空间的阻碍

作用。纤维绒毛的间隙远远小于最小的污损生物的体积，阻挡污损生物使其无法接近或吸附于基材表面；二是纤维绒毛的不稳定作用。动态条件下，纤维绒毛随水流不停摆动，污损生物无法停留在这种完全不稳定的活动表面上，更不能生长。污损生物在静态条件下会停留在绒毛表面，但在动态条件下污损生物会自然脱落。

植绒型防污技术通过控制绒毛纤维的摆动特性来影响藻类和贝类等污损生物的附着，因此绒毛材质、长度、密度和颜色是影响其防污效果的重要因素[77]。绒毛的长度、直径和植绒密度三者是一个有机整体，不能片面的只考虑某一方面，只有三者都在一定的合适范围内，才能形成一个在水中自由摆动具有最佳防污效果的灵活表面。

希达尔公司对各种海洋生物的幼体进行了研究[78]，其中：螅体(Hydroid larvae)为 0.1 mm，贻贝(Blue mussles larvae)为 0.3 mm，藻类(Moss animal larvae)为 0.4 mm，藤壶(Barnacle larvae)为 0.7 mm，而植绒表面上绒毛间的空隙远远小于最小的海洋生物的体积，所以才具有良好的防污效果(如图 14 所示)。



A—Hydroid larvae, 0.1 mm; B—Blue mussles larvae, 0.3 mm
C—Moss animal larvae, 0.4 mm; D—Barnacle larvae, 0.7 mm

图 14　不同海洋生物的体积与绒毛空隙对比[78]

Fig. 14　Comparison between volume of different marine organisms and villi void[78]

Gyllenhammar[79]考察了植绒表面纤维对不同污损生物的防污表现，发现短纤维对贻贝、被囊类、褐藻和红藻的防污效果较好，而长纤维能有效控制水螅和藤壶的附着，植绒能有效抑制绿色和棕色藻的附着，但对红色藻没有作用。Breur 等[80]分别把未植绒和已植绒的聚酰胺绒毛样板在海水中挂样 10 个月，发现没有植绒的聚氯乙烯板表面附着了大量的贝类、藤壶和藻类等污损生物，而植绒样板没有污损生物的附着。将尼龙和聚乙烯的混和绒毛代替聚酰胺绒毛作同样的试验，挂样 8 个月后发现参考试样附着了藻类、水螅、海鞘等软质污损生物和贻贝、藤壶等硬质污损生物，而所有植绒的样板均未受到污染。张淑玉等[81]采用静电植绒技术，选用丙烯酸树脂作为粘合剂，分别用尼龙绒毛(聚酰胺)和粘胶绒毛在玻璃片上植绒，模拟制备海狮表皮的绒毛结构，然后使用 4 种不同的硅烷对尼龙表面进行了改性研究，改性后的疏水性能均有不同程度的提高，而以十一烷基乙酰氧基三氯硅烷的改性效果最好。考察了涂层表面植绒对硅藻、贻贝和藤壶 3 种典型海洋污损生物的防除性能，结果表明，植绒表面对大型污损生物贻贝和藤壶具有显著的防除效果，其附着数量明显降低；而对小型污损生物硅藻的静态附着没有抑制效果，表面绒毛层附着的硅藻数量反而多于没有绒毛层的表面，但在水流冲刷作用下更容易脱附，其脱除率高于没有植绒的表面。该研究按照防污涂层实海防污性能测试方法，评价了植绒表面的实海应用性能，6 个月的试验结果显示，植绒表面没有大型污损生物附着，但同样存在微型污损生物形成的粘附层，该粘附层用少量水流冲刷即可脱除。

选择合适的绒毛颜色来干扰污损生物的附着可以达到防污目的。许多无脊椎污损动物的幼虫在开始附着期附着时显示出避光性[82]，如藤壶、环节动物、管状蠕虫以及苔藓虫，这些动物的幼虫更倾向于在黑色表面附着，因此可以选择白色绒毛防止上述污损生物的附着。游走孢子更偏爱在明亮的环境附着并快速生长，可以选择黑色绒毛来防止藻类的游走孢子的附着。Breur 等[80]发现在纤维中添加颜料可以进一步提高刺状表面的防污作用，这是因为海洋污损生物中的藻类生长易受光合作用的影响，添加颜料后表面几乎可以吸收大部分适合藻类光合作用所需要的光以抑制其生长，非常适合在水下环境使用。

此外，诸多实海应用试验也表明表面植绒技术具有出色防污的防污表现。Phillippi 等[76]以未经处理的聚氯乙烯塑料、涂底漆的塑料板和植入白色纤维绒毛的植绒样板为试验材料，在美国韦斯特波特的西港河的海域进行的室外防污测试，发现浒苔在植绒板上附着最少，在涂底漆样板上附着最多；丝状褐藻和结壳褐藻在植绒表面

附着是最少的，并且结壳褐藻在涂底漆样板上的附着要比未处理样板上的附着少。随后在美国的克拉克湾对植绒样板进行了藤壶附着测试，试验发现藤壶优先附着在涂底漆样板上，植绒样板上附着是非常有限的。Ijima 等[83]将切割成 2 mm 和 4 mm的聚对苯二甲酸乙二醇酯和尼龙混纺的黑色绒毛植绒到渔网上，放在实海 2 m 深的不锈钢架上挂样，分别观察 1、4、9 个月的污损生物附着情况，同时以未植绒样板作为参比。1 个月时，未植绒样板已见藻类和甲壳类污损生物的附着，且随着时间增长，附着量越多；绒毛长为 2 mm 的样板在 1 个月和 4 个月时没有发现生物附着，但 9 个月时有少量污损生物附着；绒毛长为 4 mm 的样板防污效果最好，在挂样期间均未发现污损生物附着。从以上的试验结果来看，植绒型防污技术的防污效果是很明显的。但我国此类试验进行得较少。

表面植绒防污技术依靠物理作用防除污损生物，不释放有害化学成分，不发生消耗，对海洋环境不造成毒副作用，是一种绿色防污技术，具有匹配性好、适用范围广的特点。但是该技术施工存在一些缺点，如需要使用专门的植绒设备，其修补比较困难，因此难以被造船企业接受，目前尚未应用于大型远洋船舶的整船涂装。

5 结论与展望

传统的防污材料含有有机锡、氧化亚铜等防污毒剂，给海洋生态环境造成了很大危害。在大海里众多大型生物都是通过非常友好的方法来防止污损，这给了我们很好的启示。通过调控材料表面的表面能和微结构，使表面对海生物分泌的粘液产生强烈的排斥作用，导致粘液的润湿面积减小，从而引起附着面积减小，附着力下降，使污损海生物难以在材料表面附着和繁殖生长，由于其防污原理基于材料本身的表面化学性质和表界面的微结构设计，所以不会对海洋环境造成任何损害，是一种绿色高效的防污技术，是防污材料的未来发展方向。

(1) 对“防污”的理解不能局限于“静态防污”，即追求一种绝对防止海洋生物粘附的表面，这也正是在设计低表面能防污涂层中，单纯追求表面的疏水性却没有得到设想中理想防污效果的原因。

(2) 仅靠单一的微结构难以实现对多种污损生物发挥有效的防附着效果，因而利用结构仿生防污技术将来必然朝着多尺度、复合结构方向发展。当前，对于污损生物附着机理的研究主要集中在污损生物的几何尺寸与防污材料表面的微结构尺寸的关系上，未来需要重点关注污损生物分泌的粘液在防污材料表面的润湿与化学作用机制。

(3) 海洋污损生物高达 2 000 种，有些生物倾向于粘附在亲水表面，有些易吸附在疏水表面，这取决于生物分泌的粘附蛋白或糖蛋白的特性，因而依靠单纯的亲水或疏水表面很难达到完美的防污效果。

(4) 未来的环保型防污材料表面设计应兼顾组分调控和结构设计，要充分发挥多元复合、纳米技术和仿生技术的协同防污优势。

参考文献

[1] 段东霞. 污损生物附着机理及酶在生物防污中的应用 [J]. 海洋科学，2011，35(07)：107-112.

[2] 翟晓凡，段继周. 海洋船舶无毒、低毒防污涂料的研究进展 [J]. 中国涂料，2012，27(5)：11-17.

[3] 许凤玲，刘升发，侯保荣. 海洋生物污损研究进展 [J]. 海洋湖沼通报，2008 (1)：148-152.

[4] 张祖文，徐德增，由继业. 有机硅改性氟碳防污涂料表面接触角和防污效果的研究 [J]. 中国涂料，2010，25(8)：21-23.

[5] Bixler G D，Bhushan B. Biofouling：lessons from nature [J]. Philosophical Transactions of the Royal Society a-Mathematical Physical and Engineering Sciences，2012，1967 (370)：2381-417.

[6] 宋永香，王志政. 海洋生物及其粘附机理：微生物、小型海藻、巨型海藻、贻贝 [J]. 中国胶粘剂，1993，11(4)：48-52.

[7] 边蕴静. 低表面能防污涂料的最新进展 [J]. 化工新型材料，2000，28(11)：9-12.

[8] Champ M A. A review of organotin regulatory strategies，pending actions，related costs and benefits [J]. The Science of the Total Environment，2000，258(1/2)：21-71.

[9] Katranitsas A，Castritsi-catharios J，Persoone G. The effects of a copper-based antifouling paint on mortality and enzymatic activity of a non-target marine organism [J]. Marine Pollution Bulletin，2003，46(11)：1491-4.

[10] 解来勇，洪飞，刘剑洪，等. 海洋防污高分子材料的综合设计和研究 [J]. 高分子学报，2012，1(1)：1-13.

[11] Brady R F. A fracture mechanical analysis of fouling release from nontoxic antifouling coatings [C]. Athens，Greece. Conference on Organic Coatings and Technology，

2001, 43(1/2/3): 188-192.
[12] 罗爱梅, 蔺存国, 王利, 等. 鲨鱼表皮的微观形貌观察及其防污能力评价 [J]. 海洋环境科学, 2009, 28(6): 715-718.
[13] 王强, 李昌诚, 闫雪峰, 等. 低表面能海洋防污涂层技术及其评价方法 [J]. 材料导报, 2008, 22(10): 84-87.
[14] 冯圣玉. 有机硅高分子及其应用 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2005.
[15] 桂泰江, 王修林, 王科, 等. 无毒有机硅低表面能防污涂料表面性能研究 [J]. 现代化工, 2008, 28(6): 49-52.
[16] 史航, 陈晓蕾, 刘永利, 等. 新型有机硅海洋防污涂料的研究 [J]. 有机硅材料, 2008, 22(6): 339-343.
[17] 王科, 于雪艳, 陈绍平, 等. 硅油对低表面能有机硅防污涂料性能的影响 [J]. 涂料工业, 2009, 39(5): 39-43.
[18] Trubya K. Evaluation of the performance enhancement of silicone biofouling-release coatings by oil incorporation [J]. Biofouling, 2000, 15(1/2/3): 141-150.
[19] 李鲲, 郭建华, 李欣欣, 等. 原子转移自由基聚合合成甲基丙烯酸丁酯与丙烯酸全氟烷基乙酯两嵌段共聚物及其性能研究 [J]. 高分子学报, 2002, 4(2): 235-241.
[20] Wynne K J, Galli G, Chiellini E. Wetting behavior of films of new fluorinated styrene-siloxane block copolymers [J]. Macromolecules, 2004, 37(10): 3666-72.
[21] 王红丹, 李坚, 陈豪杰, 等. 含氟丙烯酸酯嵌段共聚物的迁移行为及表面性能研究 [J]. 高校化学工程学报, 2013, 27(2): 283-289.
[22] 李永清, 朱锡, 魏世勇, 等. 聚四氟乙烯、有机硅复合改性聚氨酯/环氧树脂共混聚合物的合成及其低表面能特性 [J]. 功能高分子学报, 2007(1): 104-108.
[23] 范波波, 冀志江, 张维连, 等. 有机硅改性氟碳树脂的性能研究 [J]. 涂料工业, 2008, 38(6): 10-12.
[24] 詹媛媛, 张彪, 李智华, 等. 低表面能水性聚氨酯的研究 [J]. 中国涂料, 2009, 24(3): 29-32.
[25] 赖小娟, 李小瑞, 王磊. 环氧改性水性聚氨酯乳液的制备及其膜性能 [J]. 高分子学报, 2009(11): 1107-12.
[26] 李永清, 郑淑贞. 有机硅低表面能海洋防污涂料的合成及应用研究 [J]. 化工新型材料, 2003, 31(7): 1-4.
[27] 田军, 薛群基. 有机硅涂层表面能对海生物附着的影响 [J]. 海洋学报, 1998, 20(5): 61-64.
[28] 陈美玲, 张力明, 杨莉, 等. 低表面能船舶防污涂料的疏水结构及防污性能 [J]. 船舶工程, 2010, 32(6): 64-67.
[29] 杨莉, 陈美玲, 高宏. 硅氧烷接枝改性丙烯酸树脂的合成及应用 [J]. 化工新型材料, 2006, 34(12): 68-70.
[30] 杨启如, 叶发银, 吴培, 等. 无毒型低表面能海洋防污涂料的研制 [J]. 材料保护, 2007, 40(7): 32-35.
[31] 王磊磊, 陈美玲, 杨莉, 等. 不同氟含量的苯丙树脂及防污涂料的性能研究 [J]. 化工新型材料, 2013, 41(1): 31-33.
[32] 汪水平, 曾容, 翁睿. 有机氟改性环氧树脂制备及性能研究 [J]. 广东建材, 2011(3): 22-24.
[33] 陈美玲, 许丽敏, 丁凡, 等. 有机氟改性丙烯酸树脂的合成及研究 [J]. 化工新型材料, 2010, 38(10): 113-115.
[34] 时米超, 王明刚. 有机硅改性氟树脂涂料研究进展[J]. 化工新型材料, 2008, 36(11): 16-18.
[35] Rizzo J, Harris F W. Synthesis and thermal properties of fluorosilicones containing perfluorocy clobutane rings [J]. Polymer, 2000, 41(6): 5125-36.
[36] 薛伟, 陆冲, 程树军, 等. 含氟硅环氧树脂的固化及其性能 [J]. 涂料工业, 2008, 38(1): 21-24.
[37] 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.
[38] 杨玉臻, 于良民, 李霞, 等. 基于低表面能树脂的海洋防污涂料的研究进展 [J]. 材料导报 A: 综述篇, 2012, 26(6): 96-100.
[39] Schilp S, Rosenhahn A, Pettitt M E, et al. Physicochemical properties of (ethylene glycol)-containing self-assembled monolayers relevant for protein and algal cell resistance [J]. Langmuir, 2009, 25(17): 10077-82.
[40] Hong F, Xie L Y, He C X, et al. Effects of hydrolyzable comonomer and cross-linking on anti-biofouling terpolymer coatings [J]. Polymer, 2012, 54(12): 2966-72.
[41] Ekblad T, Bergstrom G, Ederth T, et al. Poly (ethylene glycol)-containing hydrogel surfaces for antifouling applications in marine and freshwater environments [J]. Biomacromolecules, 2008, 9(10): 2775-83.
[42] Krishnan S, Wang N, Ober C K, et al. Comparison of the fouling release properties of hydrophobic fluorinated and hydrophilic PEGylated block copolymer surfaces: attachment strength of the diatom Navicula and the green alga ulva [J]. Biomacromolecules, 2006, 7(5): 1449-62.
[43] 张广法. 两亲性含氟嵌段共聚物的制备及其表面与防污性能研究 [D]. 杭州: 浙江大学,2013.
[44] 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): 2187-97.
[45] Chen S, Zheng J, Li L, et al. Strong resistance of phosphorylcholine self-assembled monolayers to protein adsorption: insights into nonfouling properties of zwitterionic materials [J]. Journal of the American Chemical Society, 2005, 127(41): 14473-8.
[46] Bernards M T, Cheng G, Zhang Z, et al. Nonfouling polymer brushes via surface-initiated, two-component atom transfer radical polymerization [J]. Macromolecules, 2008, 41(12): 4216-9.
[47] 段东霞, 蔺存国, 陈光章. 仿生技术在防污领域中的应用及其研究进展 [J]. 中国涂料, 2012, 27(5): 18-21.
[48] Baum C, Meyer W, Stelzer R, et al. Average nanorough skin surface of the pilot whale (globicephala melas, delphinidae): considerations on the self-cleaning abilities based on nanoroughness [J]. Marine Biology, 2002, 140(3): 653-657.
[49] 程宇锋, 蔡文俊, 孙国亮. 船舶低表面能防污涂料研究进展 [J]. 化学工程师, 2010, 180(9): 36-37.

[50] Ma J, Bartels J W, Zhou L, et al. Synthesis and solution-state assembly or bulk state thiol-ene crosslinking of pyrrolidinone- and alkene-functionalized amphiphilic block fluorocopolymers: from functional nanoparticles to anti-fouling coatings [J]. Australian Journal of Chemistry, 2010, 63(8): 1159-63.

[51] Gudipati C S, Finlay J A, Callow J A, et al. The antifouling and fouling-release perfomance 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): 3044-53.

[52] Bartels J W, Billings P L, Ghosh B, et al. Amphiphilic Cross-Linked Networks Produced from the Vulcanization of Nanodomains within Thin Films of Poly(N-vinylpyrrolidinone)-b-Poly (isoprene) [J]. Langmuir, 2009, 25(16): 9535-44.

[53] Gudipati C S, Greenlief C M, Johnson J A, et al. Hyperbranched fluoropolymer and linear poly (ethylene glycol) based amphiphilic crosslinked networks as efficient antifouling coatings: An insight into the surface compositions, topographies, and morphologies [J]. Journal of Polymer Science Part a-Polymer Chemistry, 2004, 42(24): 6193-208.

[54] 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): 11238-9.

[55] Gan D J, Mueller A, Wooley K L. Amphiphilic and hydronhobic surface patterns generated from hyperbranched fluoropolymer/linear polymer networks: Minimally adhesive coatings via the crosslinking of hyperbranched fluoropolymers [J]. Journal of Polymer Science Part a-Polymer Chemistry, 2003, 41(22): 3531-40.

[56] Bers A V, Wahl M. The influence of natural surface microtopographies on fouling [J]. Biofouling, 2004, 20(1): 43-51.

[57] 陈子飞，许季海，赵文杰，等. 仿甲鱼壳织构化有机硅改性丙烯酸酯涂层的制备及其防污行为 [J]. 中国表面工程，2013，26(6)：80-85.

[58] Wan F, Pei X W, Yu B, et al. Grafting polymer brushes on biomimetic structural surfaces for anti-algae fouling and foul release [J]. ACS Applied Materials&Interfaces, 2012, 4(9): 4557-65.

[59] 白秀琴，袁成清，严新平，等. 基于贝壳表面形貌仿生的船舶绿色防污研究 [J]. 武汉理工大学学报，2011，33(1)：75-78.

[60] Carman M L, Estes T G, Feinberg A W, et al. Engineered antifouling microtopographies-correlating wettability with cell attachment [J]. Biofouling, 2006, 22(1/2): 11-21.

[61] Callow M E, Jennings A R, Brennan A B, et al. Microtopographic cues for settlement of zoosporesof the green fouling Alga Enteromorpha [J]. Biofouling, 2002, 18(3): 237-245.

[62] Callow J A, Callow M E. Trends in the development of environmentally friendly fouling-resistant marine coatings [J]. Nature Communications, 2011, 244 (2): 1-10.

[63] Magin C M, Cooper S P, Brennan A B. Non-toxic antifouling strategies [J]. Materials Today, 2010, 13(4): 36-44.

[64] Scardino A J, Harvey E, De Nys R. Testing attachment point theory: diatom attachment on microtextured polyimide biomimics [J]. Biofouling, 2006, 22(1/2): 55-60.

[65] 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.

[66] Vucko M J, Poole A J, Carl C, et al. Using textured PDMS to prevent settlement and enhance release of marine fouling organisms [J]. Biofouling, 2014, 30(1): 1-16.

[67] Xu J H, Zhao W J, Peng S S, et al. Investigation of the biofouling properties of several algae on different textured chemical modified silicone surfaces [J]. Applied Surface Science, 2014, 311: 703-708.

[68] 蔺存国，王利. 一种球形突起微结构表面防污材料的制备方法 [P]. 中国，101691466A；2010-04-07.

[69] 郑纪勇，蔺存国，张金伟. 一种表面具有十字形规则微结构的防污材料的制备方法 [P]. 中国，102417792A，2012-04-18.

[70] Myan F W, Walker J, Paramor O. The interaction of marine fouling organisms with topography of varied scale and geometry: a review [J]. Biointerphases, 2013, 8(1): 1-13.

[71] Granhag L M, Finlay J A, Jonsson P R, et al. Roughness-dependent removal of settled spores of the green alga Ulva (syn. Enteromorpha) exposed to hydrodynamic forces from a water jet [J]. Biofouling, 2004, 20(2): 117-122.

[72] Petronis S, Berntsson K, Gold J, et al. Design and microstructuring of PDMS surfaces for improved marine biofouling resistance [J]. Journal of Biomaterials Science-Polymer Edition, 2000, 11(10): 1051-72.

[73] Berntsson K M, Jonsson P R, Lejhall M, et al. Analysis of behavioural rejection of micro-textured surfaces and implications for recruitment by the barnacle Balanus improvisus [J]. Journal of Experimental Marine Biology and Ecology, 2000, 251(1): 59-83.

[74] Vasudevan R, Kennedy A J, Merritt M, et al. Microscale patterned surfaces reduce bacterial fouling-microscopic and theoretical analysis [J]. Colloids and Surfaces B Biointerfaces, 2014, 117: 225-232.

[75] Kjell K. Coating on marine compositions [P]. US, 5618588, 1997-04-08.

[76] Phillippi A L, O'Connor N J, Lewis A F, et al. Surface flocking as a possible anti-biofoulant [J]. Aquaculture,

2001，195(3/4)：225-238.

[77] 张淑玉，郑纪勇，付玉彬. 表面植绒海洋防污技术的原理及研究进展 [J]. 涂料工业，2012，(12)：72-76.

[78] 杜飞飞，王佳华，姚唯亮. 防污涂料综述 [J]. 上海涂料，2012 (2)：31-37.

[79] Gyllenhammar S. Marine biofouling on experimental surfaces coated with non-toxic fibre flock：effects of fibre length，colour and hydrophilicity in the 1996 season，static field test on the Swedish west coast [D]. Sweden：Teborg University，1997.

[80] Breur H J A. Antifouling fiber coatings for marine constructions [P]. US，0227111，2012-10-02.

[81] 张淑玉. 表面植绒型海洋防污材料的制备工艺及应用性能研究 [D]. 青岛：中国海洋大学，2013.

[82] Dahlem C，Moran P，Grant T. Larval settlement of marine sessile invertebrates on surfaces of different colour and position [J]. Ocean Science Enginerring，1984，9(2)：225-236.

[83] Iijima H，Yoshida S，Watanabe K. Fishing materials excellent in prevention of clinging of organism and processes for their production [P]. EP，0312600，1989-04-26.

作者地址：浙江宁波镇海区中官西路 1219 号　　315201
中国科学院宁波材料技术与工程研究所
Tel：(0574) 8668 5036
E-mail：zhaowj@nimte.ac.cn

（责任编辑：王文宇）

·本刊讯·

《中国表面工程》入选“百种中国杰出学术期刊”

近两年《中国表面工程》期刊喜报频传，继连续三届获得“中国精品科技期刊”、获中国科协精品科技期刊工程项目资助和两年共 31 篇文章入选“领跑者 5000—中国精品科技期刊顶尖学术论文 (F5000)”等重要奖项之后，2014 年期刊又荣获了“百种中国杰出学术期刊”。

“百种中国杰出学术期刊”由中国科技信息研究所组织遴选并发布，于 2002 年首次推出，之后每年评选一次。根据每年定期公布的《中国科技期刊引证报告》(核心板)中 20 多个科学计量指标，采用层次分析法，由专家打分确定重要指标的权重，并分学科对每种期刊进行综合评定，遴选并推出上年的“百种中国杰出学术期刊”名单。该名单涵括了中国出版的优秀中英文学术期刊，代表了中国学术期刊的最高水平。

2014 年中国科技论文统计结果发布会上公布了 2013 年百种中国杰出学术期刊名单。此次从 1989 种中国科技期刊遴选出 315 种中国精品科技期刊，然后再从中国精品科技期刊中择优选择各学科类别中最重要的期刊作为杰出学术期刊。

根据 2014 年出版的《中国科技期刊引证报告》(核心版)有关数据，在影响因子和综合评价总分等期刊评价主要指标上《中国表面工程》均在机械制造工艺与设备类中排名第 2。

（本刊编辑部 供稿）