# 单凝聚法制备 PEG-$Cu_2O$ 微胶囊防污剂的工艺研究

毛田野[1]，余红伟[1]，王玥[2]，陆刚[1]，徐朝阳[1]

（1.海军工程大学 化学与材料教研室，武汉 430033；
2.中国石油大学（华东） 化学工程学院，山东 青岛 266555）

**摘 要：目的** 制备一种包埋氧化亚铜的微胶囊防污剂，延长防污期效，减少环境污染。**方法** 在葡萄糖还原法制备氧化亚铜（$Cu_2O$）的基础上，利用单凝聚法将聚乙二醇（PEG）包覆在 $Cu_2O$ 防污剂的表面，制得 PEG-$Cu_2O$ 微胶囊。利用扫描电镜（SEM）、透射电镜（TEM）以及红外光谱（FT-IR）对微胶囊进行形貌结构表征和成分验证。利用粒径分析仪（PSA）和热重分析仪（TGA）测定 PEG-$Cu_2O$ 微胶囊的粒径分布和包埋率大小。通过基于分光光度法的铜离子渗出率测定实验，对 PEG-$Cu_2O$ 微胶囊的释放性能进行探究。通过单因素优化分析实验和 SEM 形貌测试讨论 PEG 和凝聚剂的加入方式、反应温度、搅拌速度对微胶囊的影响。**结果** 成功制备了 PEG-$Cu_2O$ 微胶囊，微胶囊颗粒大小均匀，平均粒径为 1.66 μm，囊壁平均厚度约 200 nm，包埋率为 78.1%。与普通 $Cu_2O$ 防污剂相比，微胶囊的缓释效果明显。采用 PEG 与氯化铜预混合、凝聚剂溶液逐滴加入的方法，在反应温度为 70 ℃以及搅拌速度为 200~300 r/min 的条件下，能够得到比较理想的微胶囊产品。**结论** PEG-$Cu_2O$ 微胶囊能够有效控制防污剂释放速度，进而减少环境污染，延长防污期效。该方法工艺简单，符合原子经济学和绿色化学理念，在海洋防污领域具有一定的应用价值。

**关键词：**单凝聚法；氧化亚铜；聚乙二醇；微胶囊；防污剂；单因素实验

**中图分类号：**00000 **文献标识码：**A **文章编号：**1001-3660(2018)12-0060-08

**DOI：**10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2018.12.009

# Preparation Process of PEG-$Cu_2O$ Microcapsule Antifouling Agent by Single Coacervation

*MAO Tian-ye[1], YU Hong-wei[1], WANG Yue[2], LU Gang[1], XU Zhao-yang[1]*

(1.Teaching and Research Section of Chemistry and Material, Naval University of Engineering, Wuhan 430033, China;
2.School of Chemical Engineering, China University of Petroleum, Qingdao 266555, China)

**ABSTRACT:** The work aims to prepare the microcapsule antifouling agent embedding cuprous oxide to prolong the antifouling period and reduce environmental pollution. The PEG-$Cu_2O$ microcapsule was prepared by single coacervation to coat the cuprous oxide with polyethylene glycol based on the synthesis of cuprous oxide by reduction of glucose. Characterization and composition of microcapsules were investigated with SEM, TEM and FT-IR. Particle size distribution and embedding rate of the

收稿日期：2018-05-16；修订日期：2018-07-21

**Received**：2018-05-16；**Revised**：2018-07-21

作者简介：毛田野（1994—），男，硕士生，主要研究方向为船用防污涂料。

**Biography**：MAO Tian-ye (1994—), Male, Master candidate, Research focus: marine antifouling coating.

通讯作者：余红伟（1967—），男，硕士，副教授，主要研究方向为高分子材料。邮箱：xgq1967@vip.sina.com

**Corresponding author**：YU Hong-wei (1967—), Male, Master, Associate professor, Research focus: polymer materials. E-mail: xgq1967@vip.sina.com

PEG-$Cu_2O$ microcapsules were determined by PSA and TGA. The release property of microcapsules was explored based on the determination experiment of copper-ion release rate. The effects of PEG addition method, coagulant addition method, reaction temperature and agitation speed on microcapsules were discussed by single factor optimization analysis experiment and SEM topography test. PEG-$Cu_2O$ microcapsules with uniform participle size was prepared successfully. The average particle size was 1.66 μm, the average thickness of the capsule wall was 200 nm and the embedding rate was 78.1%. Compared with $Cu_2O$ antifoulant, the release properties of microcapsules were more obvious. More ideal microcapsules could be obtained when the experimental method of premixing PEG with copper chloride was adopted, coagulant solution was added drop by drop, reaction temperature was 70 ℃, mixing speed was 200~300 r/min. The microcapsules can effectively control the releasing speed of antifoulant, reduce the pollution and prolong the antifouling period. The simple method is easy and accorded with the concepts of atomic economics and green chemistry and has certain application values in the field of marine antifouling.

**KEY WORDS:** single coacervation; cuprous oxide; polyethylene glycol; microcapsules; antifouling agent; single factor experiment

长期处于海水环境中的船体会被大量海生物附着寄生，船只航行速度和使用寿命会因此受到严重影响[1-2]，在船体表面涂覆防污涂料是解决海生物污损最有效的方法之一[3]。目前应用最为成熟和广泛的防污剂是氧化亚铜，但传统的氧化亚铜防污剂在使用初期会存在“爆释”现象，导致有效使用期大打折扣，更重要的是，过量铜离子的积累会对海水造成一定程度的污染，破坏海洋生态[4-6]。因此，控制防污剂在海水中的释放速度是减少海水污染、延长防污期效的关键。

微胶囊技术是指通过特定的方法，用高分子成膜材料将活性物质包裹成具有核壳结构的非均相微小颗粒的技术，它具有保护囊内物质并控制其释放的功能[7]。近些年来，国内外相关领域学者利用微胶囊的特性在防污剂的控释缓释方面做了大量的探究工作，并取得了一定的实验成果[8-12]。但目前的大部分研究主要集中在成本较高的新型防污剂缓控释方面，对传统氧化亚铜防污剂的缓控释研究则比较少见。基于氧化亚铜防污剂的稳定性和廉价性，本文从微胶囊的控释特性出发，利用单凝聚法将通过葡萄糖还原法制备的氧化亚铜颗粒成功地包埋进聚乙二醇中，对所制得的 PEG-$Cu_2O$ 微胶囊的形貌结构、粒径分布、包埋率和释放性能等进行了表征，利用单因素探究实验对微胶囊的合成工艺进行了优化分析。

# 1　实验

## 1.1　主要原料和试剂

实验所用原料和试剂包括：聚乙二醇（PEG，M=10000）、二水合氯化铜（$CuCl_2{\cdot}2H_2O$）、葡萄糖（$C_6H_{12}O_6$）、氯化钠（NaCl）、氢氧化钠（NaOH）、无水乙醇、环氧树脂（E20）、气相二氧化硅（$SiO_2$，A200 型）、硅烷偶联剂（KH550）、氧化锌（ZnO）、乙酸丁酯（BAC）、593 环氧树脂固化剂（593）、铜试剂等。所用试剂均为分析纯。

## 1.2　微胶囊的制备

将 20 g $CuCl_2{\cdot}2H_2O$ 和 3 g PEG 溶解在 100 mL 去离子水中，然后将溶液转移至 500 mL 三口烧瓶内，250 r/min 转速下升温至 70 ℃，逐滴加入 40 mL 20%（质量分数，后同）的 NaOH 溶液，5 min 滴加完毕。一次性加入 40 mL 30%的 $C_6H_{12}O_6$ 溶液，反应 20 min 后，将 50 mL 25%的 NaCl 溶液逐滴加入至烧瓶中，继续保温反应 0.5~1 h。将所得反应液过滤，先后用无水乙醇和去离子水洗涤滤饼两遍，45 ℃真空干燥滤饼 3 h，最后研磨得到棕红色粉末状微胶囊产品。

微胶囊的制备过程中可能发生的化学反应[13-14]如图 1 所示。在反应前期，PEG 为 $Cu_2O$ 颗粒提供生长中心；后期，则在凝聚剂的作用下，从溶液中析出生成 PEG-$Cu_2O$ 微胶囊。

$$CuCl_2 + 2NaOH \rightarrow Cu(OH)_2\downarrow + 2NaCl$$

$$Cu(OH)_2 \rightarrow CuO + H_2O$$

$$2CuO + C_6H_{12}O_6 + NaOH \rightarrow Cu_2O\downarrow + C_6H_{11}O_7Na + H_2O$$

$$\text{Total: } 2CuCl_2 + 5NaOH + C_6H_{12}O_6 \rightarrow Cu_2O\downarrow + 3H_2O + 4NaCl + C_6H_{11}O_7Na$$

图 1　生成微胶囊过程中的化学反应

Fig.1 Chemical reactions during the preparation of microcapsules

## 1.3　微胶囊的表征与性能测试

### 1.3.1　SEM、TEM 测试

利用 SEM 扫描电镜（美国，FEI Inspect F50）观察微胶囊的表观形貌，测试方法：将微胶囊粉末置于样品台上，氩气保护和 20 mA 电流下喷金 30 s，而后进行测试[15]。利用 TEM 透射电镜（美国，FEI Tecnai F20）观察微胶囊的内部结构，测试方法：将研磨后的微胶囊粉末置于无水乙醇中，超声分散 10 min，用滴管将悬浮液滴在超薄碳膜载网上，待其干燥后进行测试。

#### 1.3.2　红外光谱测试

利用傅里叶红外成像光谱仪（美国，Nicolet iZ10）分别对纯氧化亚铜（$Cu_2O$）、纯聚乙二醇（PEG）以及微胶囊（MC）进行光谱分析，测试方法为 KBr 压片法，光谱范围为 4000~250 $cm^{-1}$，分辨率优于 0.09 $cm^{-1}$。

#### 1.3.3　微胶囊粒径分析

利用激光粒度分析仪（瑞士，MYTOS-TWISTER）对所制备的微胶囊进行粒径测试。测试方法：以六偏磷酸钠分散液作为背景基线，向清洗过的样品中注入分散液并搅拌均匀得样品液，移取 2 mL 左右样品液装入样品池进行测试。

#### 1.3.4　微胶囊包埋率分析

通过热重分析（TGA）对微胶囊的热稳定性进行表征，此外，通过热重曲线还可以初步获知微胶囊的包埋率大小[16-17]。测试方法：取 5~10 mg 微胶囊样品于坩埚中，调节热重分析仪（上海，RZY-2P）氮气流量为 500 mm/min，测试温度为 50~600 ℃，升温速度 20 ℃/min。利用测试结果和式（1）计算微胶囊的包埋率。

$$E=\frac{m\times W_g}{M}\times 100\% \tag{1}$$

式中：$E$ 为微胶囊包埋率（%）；$m$ 为微胶囊产物质量（g）；$M$ 为理论所得 $Cu_2O$ 质量（g），由原料质量和总反应式计算可得；$W_g$ 为 TGA 中囊芯 $Cu_2O$ 占样品总质量的百分比，由热失重曲线可得。

#### 1.3.5　微胶囊释放性能测试

防污涂料中的 $Cu_2O$ 释放到海水中后，会与 $Cl^-$ 结合成一价铜络合物[18]，该络合物不稳定，会被海水中的溶解氧快速氧化成 $Cu^{2+}$，因此可以利用铜离子渗出率来表征防污剂的释放性能。依据涂料基础配方[19]分别制备微胶囊防污涂料和普通氧化亚铜防污涂料两种样板，各成分用量如表 1 所示。参照铜试剂分光光度法[20]和 GB/T 6824—1986，利用分光光度计（上海，UV-6100 型）测定 $Cu^{2+}$浓度，通过式（2）计算铜离子渗出率。以浸泡时间为横坐标、渗出率 $R$ 为纵坐标绘制 $Cu^{2+}$的渗出率变化曲线，表征防污剂的释放性能。

$$R=\frac{c\times V\times 24\ \mathrm{h}}{S\times t} \tag{2}$$

式中：$R$ 为铜离子渗出率（$\mu g\cdot cm^{-2}\cdot d^{-1}$），$c$ 为测得的 $Cu^{2+}$质量浓度（μg/mL），$V$ 为渗出液体积（mL），$S$ 为渗出面积（$cm^2$），$t$ 为测试时间（h）。

**表 1　两种防污涂料样板的成分配方**

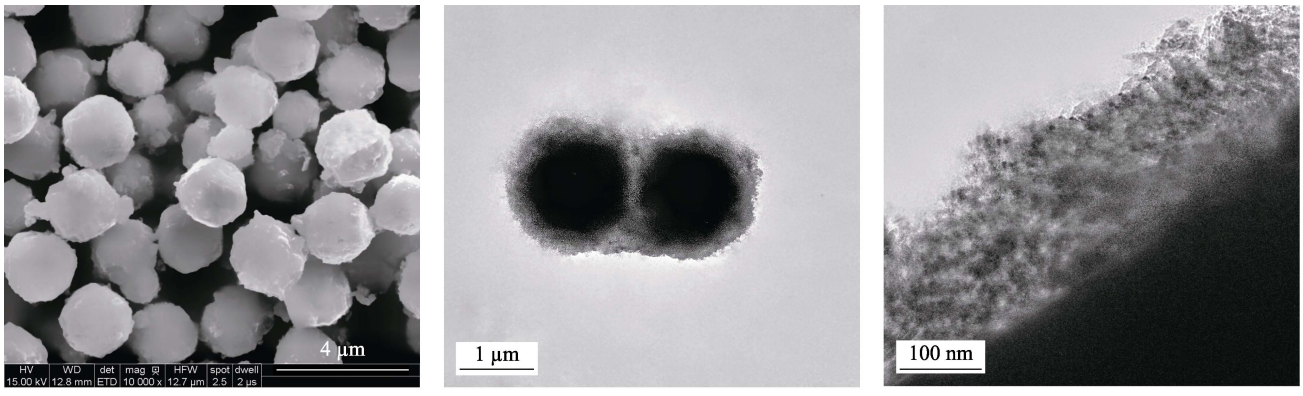
**Tab.1 Ingredients of the two antifouling coating samples**

| Sample | Amount (phr) | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | E20 | PEG-$Cu_2O$ | $Cu_2O$ | ZnO | $SiO_2$ | KH550 | BAC | 593 |
| 1 | 100 | 20 | 0 | 10 | 3 | 1 | 50 | 30 |
| 2 | 100 | 0 | 20 | 10 | 3 | 1 | 50 | 30 |

## 2　结果与讨论

### 2.1　微胶囊的形貌与结构

图 2 展示了对实验所制备的微胶囊进行 SEM 和 TEM 测试的结果。由图 2a 的 SEM 测试结果可知，微胶囊颗粒分散效果比较好，没有发生严重的团聚现象，且表面比较光滑，粒径大小为 1.7 μm 左右。由图 2b、2c 所示的 TEM 测试结果可知，微胶囊表观为球形，具有明显的核壳结构，芯材表面有一层比较完全、均一的包裹层，其平均厚度为 200 nm，包埋效果良好。




a SEM　　b TEM

图 2　微胶囊的 SEM 和 TEM 图

Fig.2 SEM and TEM images of the prepared microcapsules

## 2.2　微胶囊的成分验证

图 3 展示了为验证微胶囊成分而进行的红外光谱测试结果。图 3 曲线 a 中，3475.66 $cm^{-1}$ 处出现了一个比较明显的吸收峰，应该是与 PEG 中的 O—H 伸缩振动有关；2884.98 $cm^{-1}$ 附近是一个非常强的吸收峰，断定是由 PEG 分子链中的—$CH_2$—对称伸缩振动所引起，同样，1461.63 $cm^{-1}$ 处的尖峰是由—$CH_2$—弯曲振动所引起；832.81~1237.29 $cm^{-1}$ 范围内的系列强吸收峰则是由大分子链中的—C—O—C—伸缩振动以及面内变形振动所引起。图 3 曲线 c 中，622.84 $cm^{-1}$ 处出现了 $Cu_2O$ 的 Cu—O 伸缩振动吸收峰，另外 3386.32 $cm^{-1}$ 处的吸收峰应该是测试样品中的水分所引起的。图 3 曲线 b 中微胶囊的吸收光谱既包含曲线 c（$Cu_2O$）中 618.98 $cm^{-1}$ 处的 Cu—O 伸缩振动吸收峰，又包含曲线 a 中 832.81~3475.66 $cm^{-1}$ 范围内的 PEG 特征吸收峰，此外，在 500 $cm^{-1}$ 附近没有氧化铜特征吸收峰[21]，且没有出现其他明显的官能团特征吸收峰。因此，红外谱图证明了产物微胶囊的成分为 PEG 和 $Cu_2O$。

结合 SEM 和 TEM 测试结果可以断定，本实验成功地将 $Cu_2O$ 包裹在 PEG 中，且在形成 PEG-$Cu_2O$ 微胶囊的过程中没有新的化学键生成，为物理包埋过程。

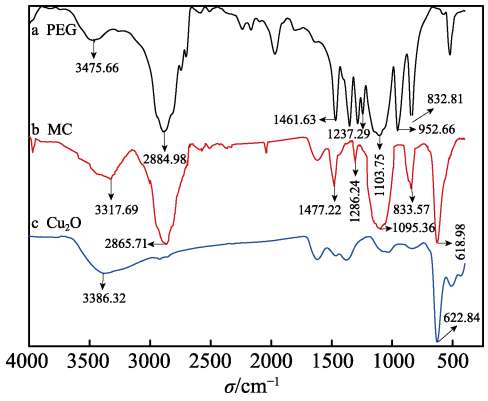



图 3　聚乙二醇、氧化亚铜和微胶囊的红外谱图
Fig.3 FT-IR spectra of PEG, MC and pure $Cu_2O$

## 2.3　微胶囊的粒径分布

利用激光粒度分析仪对 PEG-$Cu_2O$ 微胶囊进行粒径分布分析（如图 4 所示），从分析结果可以看出，微胶囊的粒径主要分布在 0.1~10 nm 之间，颗粒大小比较均匀，平均粒径为 1.66 μm，这与通过 SEM 观察的结果基本吻合。

## 2.4　微胶囊的包埋率大小

由图 5 所示的 PEG-$Cu_2O$ 微胶囊热失重曲线可知，微胶囊样品在 300 ℃左右时开始失重，即囊壁 PEG 分子开始受热分解。温度升至 500 ℃左右后，样品质量基本不再发生变化，证明囊壁 PEG 已经分

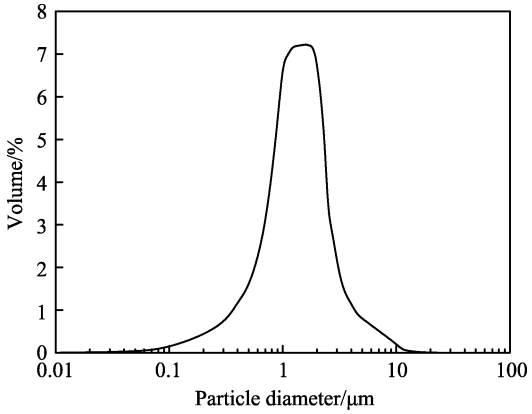



图 4　微胶囊产物的粒径分布
Fig.4 Particle diameter of the prepared microcapsules

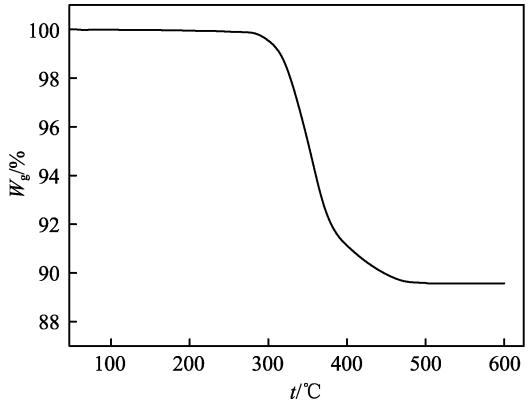



图 5　微胶囊热失重曲线
Fig.5 Thermogravimetric curve of the prepared microcapsules

解完全，剩余部分为稳定成分囊芯 $Cu_2O$，约占样品总质量的 89.5%，计算得知包埋率 $E$=78.1%。

## 2.5　微胶囊的释放性能

由图 6 所示的涂层铜离子渗出率与时间的关系可知，使用普通 $Cu_2O$ 防污剂的 Sample 1 在使用初期大量释放铜离子，而后涂层中的铜离子快速减少，在 5 d 左右时，渗出率达到最小值。之后随着时间的延长，海水逐渐浸入涂层的内部。内部结构的日益疏松

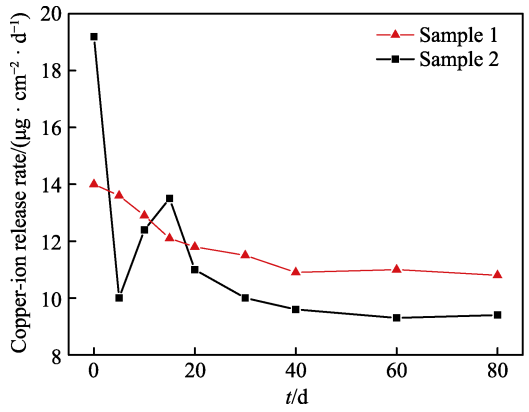



图 6　两种防污涂料样板的铜离子渗出率
Fig.6 Copper-ion release rate of two antifouling coating samples

加快了铜离子的释放速度，在 15 d 左右时，其渗出率达到了最大值，而后随着时间的推移，涂料的铜离子渗出率逐渐减小并趋于平稳。

使用 PEG-$Cu_2O$ 微胶囊防污剂的 Sample 2 在初期铜离子渗出率虽然也处于比较高的水平，但未出现普通 $Cu_2O$ 防污剂的“爆释”现象，且随着时间的延长，渗出率逐渐减小。由于囊芯 $Cu_2O$ 受到囊壁 PEG 的包覆阻挡作用，该样板的铜离子渗出率在 10~20 d 期间未出现增大的现象，并在 40 d 之后趋于平稳，且稳态渗出率高于 10 μg/($cm^2$·$d^1$)，能够满足在海水中的防污要求[22]。上述现象表明，PEG 对 $Cu_2O$ 的包埋能够在控制铜离子的缓慢释放方面发挥比较明显的作用。

## 2.6　PEG-$Cu_2O$ 微胶囊的制备工艺优化

### 2.6.1　PEG 加入方式的优化

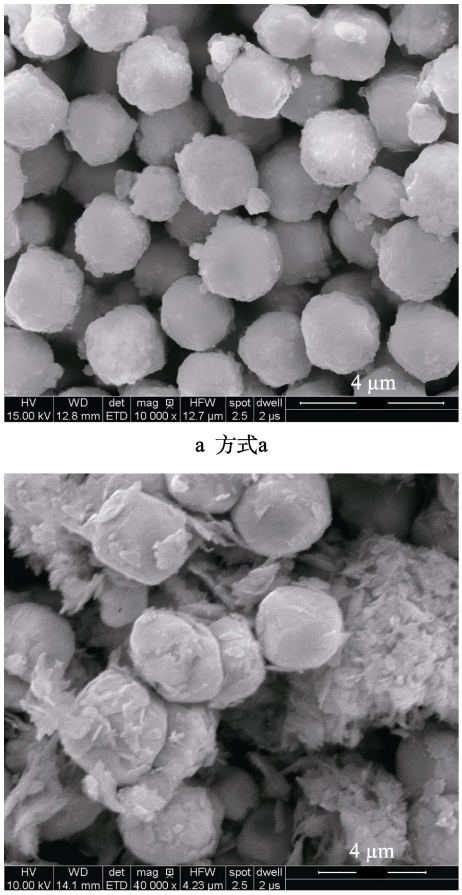
单凝聚法制备微胶囊的原理是，在芯材于壁材溶液中充分分散的基础上，向体系中加入凝聚剂，凝聚剂夺走溶液中的水分子，导致聚合物的溶解度降低，使聚合物从溶液中分离出来并包覆在芯材的表面。此过程也可以称为聚合物的“盐析”过程，聚合物大量析出时，反应体系的温度可称之为“浊点”[23-24]。实验探究了两种 PEG 的加入方式。方式 a 为先将 PEG 溶液与氯化铜溶液充分预混合，经葡萄糖还原法制备出氧化亚铜颗粒之后，再加入凝聚剂使 PEG 析出。方式 b 为先制备出氧化亚铜颗粒，加入 PEG 溶液与之混合，再利用凝聚剂使 PEG 析出。控制其他反应条件相同，对两种 PEG 加入方式所制备出来的微胶囊进行 SEM 测试，所得结果分别如图 7a、b 所示。

由测试结果可知，方式 a 制得的微胶囊表面光滑，PEG 析出比较均匀，颗粒多为圆球状，大小也比较均一。这是因为，先将 PEG 与氯化铜溶液预混合，而后分别加入氢氧化钠和葡萄糖溶液进行还原反应制备 $Cu_2O$，溶液中的 PEG 大分子可为 $Cu_2O$ 颗粒提供晶体生长中心[25]，故而微胶囊颗粒比较小；此外，PEG 中的氧原子能与 $Cu_2O$ 充分配位，有利于 PEG 在颗粒表面的分离析出。方式 b 制得的微胶囊形状不规则，颗粒大小也不均一，PEG 析出情况比较差，成囊情况不理想。分析认为，制得 $Cu_2O$ 颗粒之后再加入 PEG 溶液，$Cu_2O$ 无生长中心，故而颗粒直径比较大，PEG 与颗粒之间的配位作用变弱，大分子的析出包裹效果也受到很大影响。

综上可以得出结论：为了得到成囊效果较好、颗粒大小均匀的 PEG-$Cu_2O$ 微胶囊，应当选用方式 a 的实验方法。

### 2.6.2　凝聚剂加入方式的优化

单凝聚法合成微胶囊的过程中，凝聚剂加入反应体系中的方式对壁材的包覆效果有很大的影响。本部分探讨了凝聚剂（50 mL 25%的 NaCl 溶液）一次性加入、分 3 次加入和逐滴加入三种方式，对合成的微胶囊分别进行 SEM 测试，所得结果如图 8 所示。




a 方式a

b 方式b

图 7　PEG 加入方式对微胶囊的影响

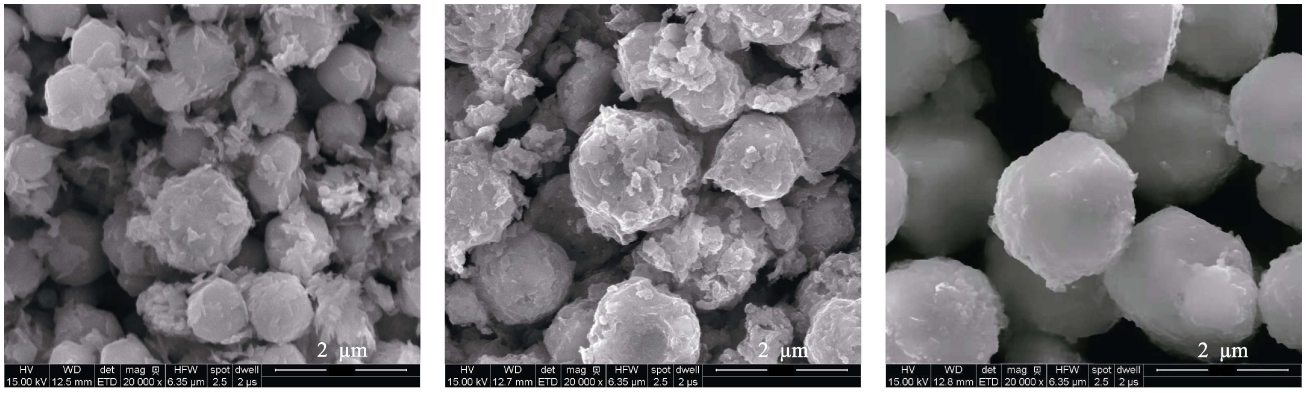
Fig.7 Effects of addition method of PEG on PEG-$Cu_2O$: a) mode a; b) mode b

由实验结果可知，一次性加入 NaCl 溶液时，PEG 会迅速大量析出并团聚在一起，只有少部分 $Cu_2O$ 表面被 PEG 分子包覆，成囊效果比较差，因此呈现出图 8a 中颗粒大小不一的现象。NaCl 溶液分 3 次加入到反应体系中时，SME 结果如图 8b 所示，颗粒的均一性有了一定改善，但 PEG 分子团聚现象仍十分严重。当 NaCl 溶液采用逐滴加入的方式时，PEG 能够从溶液中缓慢均匀地析出，成囊效果和颗粒均一性都得到了很大程度的提高，如图 8c 所示，所得微胶囊表面比较光滑，粒径集中分布在 1.8 μm 左右，颗粒分散效果较好。

综上可以得出结论：当其他条件控制相同时，采用逐滴加入凝聚剂至反应体系的方式可以得到成囊效果比较好的 PEG-$Cu_2O$ 微胶囊。

### 2.6.3　反应温度的优化

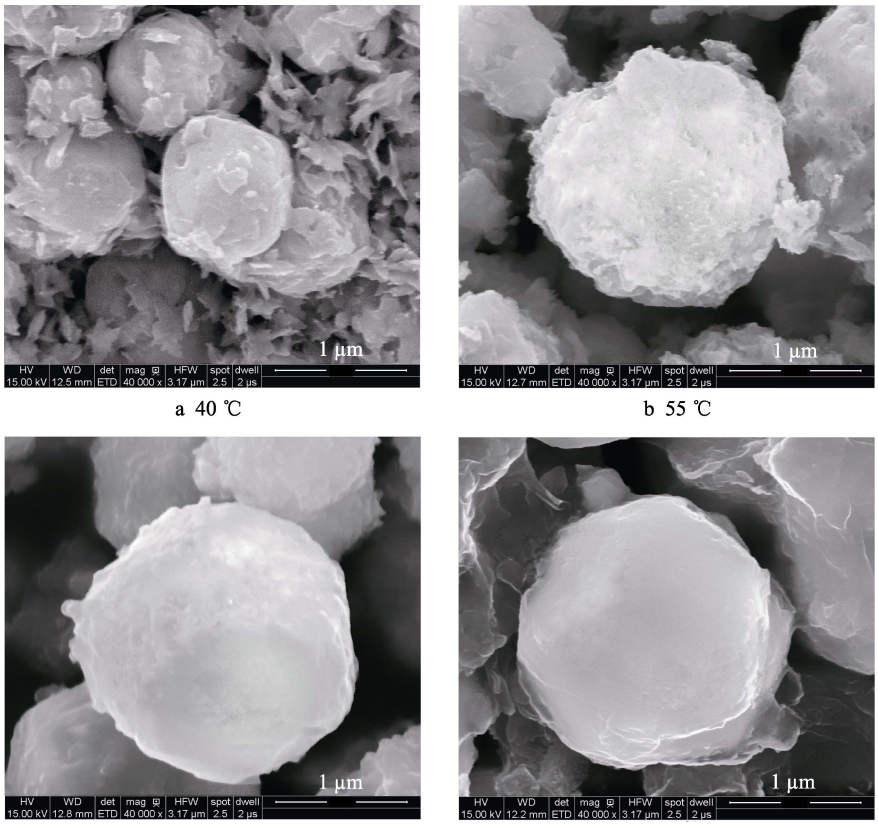
为了探究反应温度对微胶囊产物的影响，分别进行了温度为 40、55、70、85 ℃的优化分析实验，其他反应条件控制相同。对所制得的微胶囊进行 SEM 形貌表征，测试结果如图 9 所示。




a 一次性加入　　b 分3次加入　　c 逐滴加入

图 8　凝聚剂加入方式对微胶囊的影响

Fig.8 Effects of addition method of coagulating agent on microcapsules:
a) addition at one time; b) addition by 3 times; c) addition by drop




a 40 ℃　　b 55 ℃

c 70 ℃　　d 85 ℃

图 9　反应温度对微胶囊的影响

Fig.9 Effects of reaction temperature on microcapsules

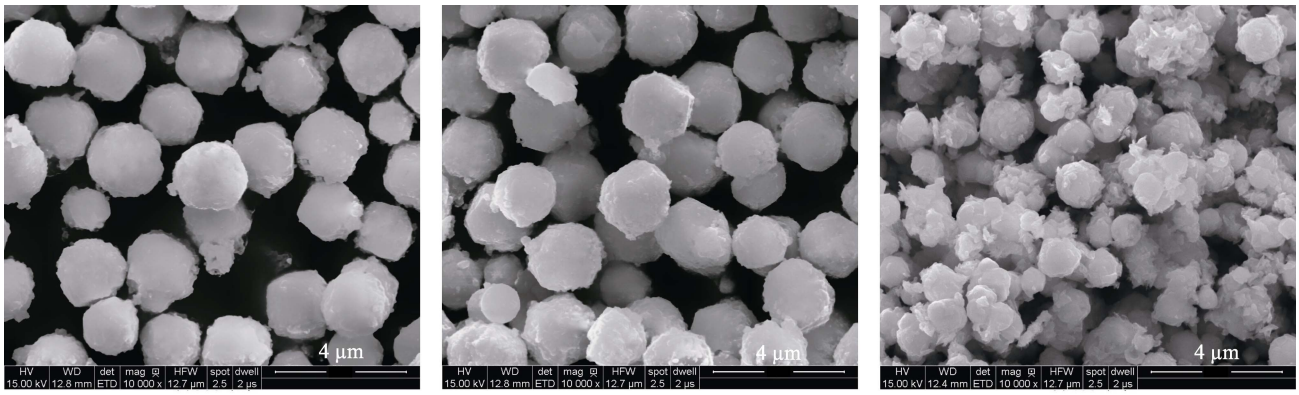
由图 9 可知，当温度控制在 40 ℃时，体系的温度要低于 PEG 的浊点，反应过程中只有一小部分 PEG 水化层被凝聚剂破坏而析出，而且由于温度过低，晶核没有得到充分的生长，析出的 PEG 不能与晶核配位，而是成“块状”聚集在颗粒表面，微胶囊包埋效果比较差。温度为 55 ℃时，PEG 大分子开始部分析出，晶体生长活性进一步升高。当升温至 70 ℃时，达到浊点的 PEG 大分子开始大量析出，并且随着晶核的生长，PEG 能很好地与之配位，进而包覆在其表面，所得微胶囊表面光滑，结构致密。温度控制为 85 ℃时，晶核能够得到充分生长，但从溶液中大量“盐析”出来的 PEG 在高温下发生了凝胶化，使得生成的微胶囊“交联”在了一起，颗粒的分散性变差。

综上可以得出结论：当其他条件一定时，将反应温度控制在 70 ℃左右能够得到结构较为完整且表面比较光滑的 PEG-$Cu_2O$ 微胶囊。

### 2.6.4　搅拌速度的优化

为了探究搅拌速度对微胶囊产物的影响，分别进行了搅拌速度为 200、300、400 r/min 的优化分析实验，其他反应条件控制相同。对所制得的微胶囊进行

SEM 形貌表征，测试结果如图 10 所示。由图 10 可知，高搅拌速度带来较大的剪切力，有利于颗粒的多向生长以及向周围扩散，因而微胶囊的平均粒径会变小，粒径分布也会变宽。但当搅拌速度过高（达到 400 r/min）时，PEG 与颗粒之间的配位作用受到破坏，不利于晶核的生长以及 PEG 的析出包覆，颗粒成囊性变差，同时，颗粒之间碰撞机率会增大，“团聚”现象加重。




a 200 r/min　　b 300 r/min　　c 400 r/min

图 10　搅拌速度对微胶囊的影响

Fig.10 Effects of agitation speed on microcapsules

综上可以得出结论：当其他条件一定时，将搅拌速度控制在 200~300 r/min 之间，能够得到颗粒大小和均一性都比较合适的 PEG-$Cu_2O$ 微胶囊。

## 3　结论

1）在葡萄糖液相还原法合成氧化亚铜（$Cu_2O$）的基础上，以聚乙二醇（PEG）为连续壁材，利用单凝聚法成功地制备出了 PEG-$Cu_2O$ 微胶囊。

2）实验所制备的 PEG-$Cu_2O$ 微胶囊颗粒大小均一，平均粒径为 1.66 μm，囊壁 PEG 平均厚度为 200 nm，微胶囊包埋率为 78.1%。PEG-$Cu_2O$ 微胶囊能够解决普通 $Cu_2O$ 的“爆释”问题，且大于 10 μg/($cm^2$·d)的稳态渗出率能够满足在海水中防污的要求。在海水环境的保护和防污期效的延长方面，微胶囊可以发挥比较积极的作用。

3）PEG 和凝聚剂加入方式、合成反应温度、搅拌速度对微胶囊的形貌结构有明显的影响，通过单因素优化分析实验以及 SEM 表征得知，采用 PEG 与氯化铜预混合、凝聚剂 NaCl 逐滴加入的方法，控制反应温度为 70 ℃、搅拌速度为 200~300 r/min，能够得到比较理想的 PEG-$Cu_2O$ 微胶囊。

**参考文献：**

[1] SALTA M, WHARTON J A, STOODLEY P, et al. Designing biomimetic antifouling surfaces[J]. Philosophical transactions of the royal society a mathematical physical & engineering sciences, 2010, 368(1929): 4729-4754.

[2] 王毅, 张盾. 船舶微生物腐蚀与防护研究进展[J]. 装备环境工程, 2018, 15(10): 33-38.
WANG Yi, ZHANG Dun. Research progress on microbial influenced corrosion and protection of ships[J]. Equipment environmental engineering, 2018, 15(10): 33-38.

[3] 郭翠红, 李昌诚, 于良民. 船舶防污涂料现状及发展趋势[J]. 上海涂料, 2016, 54(2): 28-31.
GUO Cui-hong, LI Chang-cheng, YU Liang-min. Present situation and development trend of marine antifouling coatings[J]. Shanghai coatings, 2016, 54(2): 28-31.

[4] 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.

[5] HELLIO C. The potential of marine biotechnology for the development of new antifouling solutions[J]. Journal of sciences halieutique aquatique, 2010, 2: 35-41.

[6] 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.

[7] 毛田野, 余红伟, 陆刚, 等. 微胶囊技术应用及展望[J]. 弹性体, 2018, 28(2): 75-79.
MAO Tian-ye, YU Hong-wei, LU Gang, et al. Application and prospect of the microencapsulation technology[J]. China elastomerics, 2018, 28(2): 75-79.

[8] 罗华丽, 周树学, 杨洋, 等. 生物防污剂/聚苯乙烯复合微球的细乳液聚合制备方法研究[J]. 河南科学, 2017, 35(1): 43-47.
LUO Hua-li, ZHOU Shu-xue, YANG Yang, et al. Preparation of biological antifouling agent and polystyrene microspheres by mini-emulsion polymerization[J]. Henan science, 2017, 35(1): 43-47.

[9] SORENSEN G, NIELSEN A L, PEDERSEN M M, et al.

Controlled release of biocide from silica microparticles in wood paint[J]. Progress in organic coatings, 2010, 68(4): 299-306.

[10] 赵相宽, 白秀琴, 袁成清. 绿色生物防污剂及控制释放技术研究进展[J]. 舰船科学技术, 2017, 39(1): 6-11.
ZHAO Xiang-kuan, BAI Xiu-qin, YUAN Cheng-qing, et al. Research progress of green biological antifouling agent and its controlled release technology[J]. Ship science and technology, 2017, 39(1): 6-11.

[11] 曲园园, 黄昊飞. 用于舰船防污涂料的环氧甲萘醌微胶囊的性能调控[J]. 精细化工, 2014, 31(8): 1020-1023.
QU Yuan-yuan, HUANG Hao-fei. 2,3-Epoxy-2-methyl-1,4-naphthoquinone microcapsules used for ship's anti-fouling paint[J]. Fine chemicals, 2014, 31(8): 1020-1023.

[12] BORODINA T N, GRIGORIEV D O, CARILLO M A, et al. Preparation of multifunctional polysaccharide micro-containers for lipophilic bioactive agents[J]. Acs applied materials & interfaces, 2014, 6(9): 65-70.

[13] SONG H C, CHO Y S, HUH Y D. Morphology-controlled synthesis of $Cu_2O$ microcrystal[J]. Materials letters, 2008 (62): 1734-1736.

[14] LIANG Z H, ZHU Y J. Synthesis of uniformly sized $Cu_2O$ crystals with star-like and flower-like morphologies[J]. Materials letters, 2005(59): 2423-2425.

[15] 王宇, 张斌, 马庆超, 等. 场发射扫描电镜中非导电性样品制备方法[J]. 分析仪器, 2018(2): 164-166.
WANG Yu, ZHANG Bin, MA Qing-chao, et al. Preparation of non-conductive sample in FESEM[J]. Analytical instrumentation, 2018(2): 164-166.

[16] 刘婷, 但卫华, 但年华, 等. 微胶囊的制备及其表征方法[J]. 材料导报, 2013, 27(21): 81-84.
LIU Ting, DAN Wei-hua, DAN Nian-hua, et al. Preparation technology and characterization of microcapsule[J]. Materials review, 2013, 27(21): 81-84.

[17] LAZKO J, POPINEAU Y, RENARD D. Microcapsules base on glycinin sodium dodecyl sulfate complex coacervation[J]. Microencapsulation, 2004, 21(1): 59-70.

[18] CHATTOPADHYAY D K, RAJU K V S N. Structural engineering of polyurethane coatings for high performance applications[J]. Progress in polymer science, 2006, 32(3): 352-418.

[19] 杨雄麟. 防污涂料配方集锦(二)[J]. 今日科技, 2000(10): 7-8.
YANG Xiong-lin. Antifouling paint formula collection (the second)[J]. Today science & technology, 2000(10): 7-8.

[20] 林天斌. 微量铜测定的方法比较[J]. 化学工程与装备, 2017(12): 300-302.
LIN Tian-bin. Comparison of methods for determination of trace copper[J]. Chemical engineering & equipment, 2017(12): 300-302.

[21] 程敬泉, 张素芳, 孙瑞祥, 等. 超诱导微纳氧化铜的制备及红外光谱研究[J]. 化学工程与装备, 2017(6): 37-39.
CHENG Jing-quan, ZHANG Su-fang, SUN Rui-xiang, et al. Study on preparation and infrared spectrum of ultrasound-induced micro-nano copper oxide[J]. Chemical engineering & equipment, 2017(6): 37-39.

[22] 于雪艳, 王科, 陈正涛, 等. 防污涂料中氧化亚铜的渗出速率及降解行为研究[J]. 涂料工业, 2012, 42(7): 45-48, 52.
YU Xue-yan, WANG Ke, CHEN Zheng-tao, et al. Research on leaching rate & degradation behavior of $Cu_2O$ contained in antifouling paints[J]. Paint & coatings industry, 2012, 42(7): 45-48, 52.

[23] 赵娟娟, 陈琳琳, 高明. 单凝聚法制备酞菁铜颜料纳米微胶囊的研究[J]. 现代化工, 2016, 36(9): 72-74, 76.
ZHAO Juan-juan, CHEN Lin-lin, GAO Ming. Monophase coagulation for preparation of phthalocyanine copper pigment micro-/nano-capsule[J]. Modern chemical industry, 2016, 36(9): 72-74, 76.

[24] 曹力凡, 周纲, 杨建设, 等. 盐析法制备小檗碱壳聚糖纳米载药微球[J]. 中国实验方剂学杂志, 2014, 20(1): 5-8.
CAO Li-fan, ZHOU Gang, YANG Jian-she, et al. Preparation of berberine loaded chitosan nanoparticles by salt precipitation[J]. Chinese journal of experimental traditional medical formulae, 2014, 20(1): 5-8.

[25] 李如, 于良民, 贾兰妮, 等. 高分子模板调控不同形貌氧化亚铜的仿生合成[J]. 无机化学学报, 2013, 29(2): 265-270.
LI Ru, YU Liang-min, JIA Lan-ni, et al. Biomimetic synthesis of different morphology $Cu_2O$ induced by using polymer as template[J]. Chinese journal of inorganic chemistry, 2013, 29(2): 265-270.