

# 含氟两亲性聚合物刷构筑及防污应用研究进展

田澍<sup>1,2</sup>, 刘文庆<sup>1</sup>, 刘志雄<sup>2</sup>, 蒲吉斌<sup>2</sup>, 王立平<sup>2</sup>

(1. 上海大学 材料研究所微结构重点实验室, 上海 200072;

2. 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)

**摘要:** 表面接枝聚合物刷是一种改善表面理化性质, 防止蛋白质等生物大分子和其他污损生物吸附的有效方法。含氟聚合物由于其强疏水性、低表面能和低表面粘附力等特点, 是构建两亲性聚合物刷的理想组分之一。本文概述了含氟两亲性聚合物刷的构筑方法、种类和防污机理, 着重介绍了该类涂层在抗蛋白、抗菌、藻类以及其他污损生物吸附方面的最新研究成果, 详细分析了含氟两亲性聚合物刷化学组成、表面重构和弹性模量等因素对微相分离行为以及防污性能的影响规律。亲疏水组分比例会对涂层的相分离行为产生影响, 改变亲疏水组分比例可以形成不同尺度、不同形貌的相分离结构, 进而影响涂层的防污性能。亲疏水组分的连接方式会影响涂层表面的重构行为, 实现涂层亲疏水性能的转变, 进而实现调控涂层表面的防污行为。从分子设计层面初步揭示了含氟两亲性聚合物刷的防污机理。最后指出构筑新型的多种防污机制协同作用的多功能化含氟两亲性聚合物刷, 是未来两亲性聚合物涂层的主要发展方向。

**关键词:** 氟元素; 两亲性; 聚合物刷; 抗蛋白; 抗菌; 防污

**中图分类号:** TG147 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2017)11-0110-06

**DOI:** 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2017.11.016

## Development and Application of Antifouling Coatings Based on Fluorinated Amphiphilic Polymer Brushes

TIAN Shu<sup>1,2</sup>, LIU Wen-qing<sup>1</sup>, LIU Zhi-xiong<sup>2</sup>, PU Ji-bin<sup>2</sup>, WANG Li-ping<sup>2</sup>

(1. Key Laboratory for Microstructures, Institute of Materials, Shanghai University, Shanghai 200072, China;

2. Key Laboratory of Marine Materials and Related Technologies, Ningbo Institute of Materials Technology and Engineering, Chinese Academy of Sciences, Ningbo 315201, China)

**ABSTRACT:** Surface grafted polymer brush is an effective method of improving surface physicochemical property and preventing adsorption of biomacromolecules including protein as well as other fouling organisms. Fluoropolymer is an ideal constituent forming amphiphilic polymer brush due to its strong hydrophobicity, low surface energy and low surface adhesive force. Forming method, category and antifouling mechanism of fluorine-containing amphiphilic polymer brush were overviewed, latest research results of this coating in anti-protein, germ, alga and other fouling organisms were introduced emphatically. Effects of such factors as chemical composition, surface reconstruction and elasticity modulus of the brush on microphase separation behavior and antifouling property were analyzed in detail. Ratio of hydrophilic and hydrophobic constituents had certain effects on

收稿日期: 2017-06-10; 修订日期: 2017-07-05

**Received:** 2017-06-10; **Revised:** 2017-07-05

**基金项目:** 国家自然科学基金青年基金项目(51603217); 中国博士后基金面上项目(2016M592023); 宁波市自然科学基金(2016A610258)

**Fund:** Supported by the National Natural Science Foundation of China (51603217), the China Postdoctoral Science Foundation Funded Project (2016M592023) and the Ningbo Natural Science Foundation (2016A610258)

**作者简介:** 田澍(1993—), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为特种功能涂料。

**Biography:** TIAN Shu (1993—), Male, Master, Research focus: special functional coatings.

**通讯作者:** 刘志雄(1985—), 男, 博士, 助理研究员, 主要研究方向为特种功能涂料。

**Corresponding author:** LIU Zhi-xiong (1985—), Male, Doctor, Associate professor, Research focus: special functional coatings.

phase separation behavior of the coating. Phase separation structures in different size and morphology might take shape by changing ratio of hydrophilic and hydrophobic constituents, antifouling property of the coating was further affected. Connection mode of hydrophilic and hydrophobic constituents might affect reconstruction behavior of the coating surface, transform the hydrophilic and hydrophobic constituents, and control antifouling behavior of the coating surface. Antifouling mechanism of the fluorine-containing amphiphilic polymer brush was preliminarily revealed from the aspect of molecular design. Finally, it was pointed out that developing multifunctional fluorine-containing amphiphilic polymer brush featuring in several synergistic antifouling mechanisms would be major development trend of amphiphilic polymer coating in the future.

**KEY WORDS:** fluoride element; amphipathy; polymer brush; anti-protein; antibacterial; antifouling

有害微生物粘附在固体材料表面造成的生物污染,一直以来都困扰着人们,并且给人们的日常生活带来了许多危害。诸如,在生物医药领域,生物污染会导致植入生物体的材料和生物传感器失效,此外在食品包装、水产养殖、船舶航运等工业领域的危害也颇大<sup>[1-2]</sup>。每年因生物污染造成的经济损失高达上百亿美元。研究表明,固体材料一旦接触到生物环境,蛋白质分子便会吸附在其表面,所吸附的蛋白质分子随后会引发更严重的生物污染<sup>[3-7]</sup>。由此可见,蛋白质分子在材料表面粘附是生物污染的起始动因。因此,研究固体材料表面与生物大分子之间的相互作用,抑制固体材料表面对生物大分子的吸附,在生物医用材料和抗海洋防污涂层材料等领域具有重要意义<sup>[8-11]</sup>。

解决生物污染问题最根本的方法是“钝化”材料表面,提高材料表面的抗蛋白质吸附性能。固体表面接枝聚合物刷是一种有效的表面改性手段,目前已被广泛运用于抗生物污染研究领域<sup>[12-14]</sup>。相比于传统制备抗蛋白吸附表面的方法(如物理吸附法、自组装法等),表面接枝聚合物刷从根本上解决了传统改性手段的缺陷,并能很大程度提高固体材料表面的功能基团密度,显著提高涂层的机械性力学能和稳定性。迄今为止,具有抗微生物吸附污染的聚合物刷<sup>[15]</sup>主要有如下三大类:亲水性聚合物分子刷、疏水性聚合物分子刷和两亲性聚合物分子刷。

## 1 含氟两亲性聚合物刷的国内外研究现状

基于涂层表面的物理作用,低表面能含氟聚合物涂层不会释放毒性杀生剂分子,且能够起到长效的防污作用。含氟聚合物材料具有极低的表面能(小于  $20 \text{ mJ/m}^2$ ),污损生物很难在其上面牢固粘附,即使有部分粘附,其粘附作用力也很弱,在水流的冲刷作用下很容易脱落。因此,将低表面能、低粘附含氟聚合物修饰于固体材料表面,必然能够有效减少蛋白质等生物大分子的附着<sup>[16,17]</sup>。

Yarbrough 小组<sup>[18]</sup>通过在玻璃基底上面修饰全

氟取代聚氧乙烯寡聚物(聚甲基丙烯酸甲酯-co-甲基丙烯酸缩水甘油酯-co-全氟聚氧乙烯)刷,构筑了一系列含氟聚合物刷。防污实验研究表明该类涂层对孢子微生物的释放率高达 90%。究其原因是低表面能全氟氧乙烯的官能团能够有效地富集在玻璃基底表面,赋予了材料污染释放特性,达到了很好的抗蛋白吸附效果。Li 等<sup>[19]</sup>对聚醚砜超渗透膜材料表面修饰多巴胺功能基团,通过 Michael 加成反应进一步修饰氟化物的端氨基,用氟化合物修饰的超渗透膜来过滤含生物污染的溶液(如牛血清蛋白 BSA、油、腐殖酸等)。这类修饰后的超渗透膜具有优异的抗微生物污染性能,其通量衰减率最低为 8.9%,通量恢复率最高达 98%。Tsibouklis 等<sup>[20]</sup>设计了一类新型的甲基丙烯酸全氟烷基酯类聚合物分子刷,发现具有平滑结构的含氟链的溶解性,明显优于聚四氟乙烯(PTFE)材料。因此,含氟基团易在材料表面富集,这类涂层的表面能低于  $10 \text{ mJ/m}^2$ ,其对多种类型海洋污损生物(例如藤壶、石莼海藻等)均有很好的抑制粘附作用。

Ober 小组<sup>[21-22]</sup>研究发现,在极性溶剂中,无定形含氟聚合物涂层容易发生重构,而液晶结构的含氟聚合物,其表面性质相对稳定,表面基团一般只会发生微小重排。这样就会导致在空气中排列有序、紧密的 $-\text{CF}_3$ 在极性溶剂(如海水)中依然十分稳定,表面涂层即使长时间浸泡于海水中,也能保持很好的抗菌、抗藻性能。Krishnan 等<sup>[23]</sup>合成了一种液晶聚合物刷,该类半氟化烷基侧链的氟化聚合物刷具有柔性的烷基链段,有利于端氟化基团的定向排列,使得氟化基团更容易在表面有序排列。此类聚合物刷结合了烷基链的无定形性、可溶解性和氟碳链的液晶性三大优势,更加稳定,无需特殊处理。经实验室硅藻与石莼生物粘附测试发现,该类半氟化烷基侧链的氟化聚合物刷能够大大减少污损生物在涂层表面的吸附,并且在水流剪切作用下也很容易脱离。

## 2 含氟两亲性聚合物刷的最新研究进展

蛋白质分子是由亲疏水基团间隔排列组成的,呈

两亲性。疏水部分可以通过疏水作用力与疏水性表面结合,而亲水部分与亲水性表面可以通过氢键、范德华力等弱相互作用力结合在一起。因此,从理论上讲,表面接枝单一的亲水或者疏水性聚合物刷并不能达到最佳的抗蛋白质吸附性能。两亲性聚合物刷兼具亲水和疏水组分,能很大程度上降低生物大分子污染物与涂层材料之间的界面粘附作用力,大大弱化微生物在固体材料表面的贴附。这主要是基于如下两方面原因。一是两亲性聚合物刷中的亲水部分(如两性离子聚合物、聚乙二醇(PEG)等)可以有效地阻抗多种蛋白质和生物有机体粘附<sup>[24]</sup>;而疏水组分(如低表面能的含氟链段)与蛋白质生物大分子之间的粘附力较小,一般不足以粘附蛋白质分子、细菌、藻类及其他生物有机体,即使粘附上,也易脱落<sup>[25]</sup>。二是两亲性聚合物中亲/疏水部分相容性较差,会发生微相分离,进而形成纳微米尺度分相区域,致使两亲性聚合物表面呈现较复杂的拓扑结构,降低了生物大分子在其表面吸附的熵和焓驱动力,有效地阻止了蛋白质的粘附<sup>[26]</sup>。

含氟聚合物由于其强疏水性、低表面能和低表面粘附力等特点被广泛用于构建两亲性聚合物刷。近年来含氟两亲性聚合物刷的研究取得了可喜的进展。两亲性聚合物刷由于其特殊的结构,影响其防污性能的因素以及防污机理仍不完全清楚。目前各国科学家主要研究了两亲性聚合物刷的化学组成、表面重构、模量等因素对防污性能的影响。

## 2.1 含氟两亲性聚合物刷的国外研究进展

两亲性聚合物刷的化学组成是影响表面防污性能的重要因素之一。通过调控两亲性聚合物刷亲疏水组分比例,可方便地调控材料表面微观形貌和微相分离行为,进而实现对材料表面防污性能的调控。Wooley等<sup>[27,28]</sup>将亲水性PEG链混入到含氟超支化聚合物“矩阵”中,成功制备了一种亲水性PEG链和超支化氟化单元交联形成的聚合物刷,形成了不同尺度的微相分离结构。该聚合物刷对牛血清蛋白(BSA)、刺松藻凝集素(CFL)等多种蛋白质分子具有很好的抗粘附效果。孢子粘附实验证明,该类两亲性聚合物刷具有很好的防污性能和污损释放性能。进一步研究发现,BSA在两亲性表面的粘附,随亲水组分PEG含量的减少而降低,当PEG组分质量分数为45%时,蛋白质在其表面的吸附量为最小。可能是双亲表面的分相区域尺寸随着PEG组分含量的减少而减少,而分相区域尺寸的大小将会影响蛋白质以及微生物有机体的吸附。当PEG含量为45%时,表面分布均一,分相区域尺寸从微米减小到纳米,分相尺寸最小,表面的抗蛋白吸附也最好。最近,该小组<sup>[29]</sup>通过化学键,把去甲肾上腺素(NA)修饰到这类超支化氟化单元与PEG交联形成的聚合物刷表面,构建了一种双功

能防污涂层。研究发现,微相分离形成“模糊”表面和甲肾上腺素(NA)二者协同抑制藤壶介虫幼体的附着,表明该双功能防污涂层具有很好的防污性能。

两亲性聚合物中的疏水组分在自然状态下更倾向于富集在聚合物和空气的界面处。一旦接触到极性溶剂后,高表面能的亲水部分逐渐迁移到聚合物和水的界面处,发生重构,这种重构现象是可逆的。重构可以改变表面性质,提高表面的防污性能。亲疏水组分的连接方式、亲/疏水链长度以及外界环境因素等均会影响表面重构、微相分离和防污性能。Desimone研究小组<sup>[30-32]</sup>采用紫外光照的方式将单官能度和双官能度PEG、低分子量的寡聚乙二醇(OEG)分别与疏水性的全氟聚醚(PFPE)交联固化,制备了一系列两亲性聚合物刷,并研究了水藻和藤壶的附着情况。研究发现,在水环境中,由单官能度PEG和疏水性PFPE组成的表面,亲水性PEG链段具有高度灵活性,易迁移到表面并发生微相分离,表现出了很好的抗水藻和藤壶粘附行为。而双官能度PEG和疏水性PFPE构成的表面,由于PEG链运动受限,微相分离受限,因而抗水藻和藤壶吸附能力稍差<sup>[30]</sup>。除此之外,研究发现PEG链的长度以及固化环境的湿度等因素,也对涂层的防污性能有重要影响。PEG链的长度越长,防污性能越好。可能的原因是,PEG链长度越长,微相分离越迅速,PEG链段越容易迁移到表面<sup>[31]</sup>。在高湿气环境中,PEG运动单元更倾向于移动到表面,发生重组,因而表现出了更好的抗污性能<sup>[32]</sup>。

弹性模量是影响污损生物在材料表面粘附力的另一个重要因素。Ober小组<sup>[33-38]</sup>通过活性层修饰法,制备了一种含有活性表面的三嵌段共聚物。通过在基底材料上涂覆低模量热塑性弹性体并化学改性,获得活性位点。将亲水性寡聚乙二醇链段和含氟链段接枝到侧链上,得到低模量、低表面能的两亲性嵌段共聚物。防污实验发现,与有机硅材料相比,该两亲性聚合物刷对石莼孢子和舟型藻均表现出很好的抗粘附性,并且在较低的水压下对石莼可达到90%以上的污染释放性。

Martinelli小组<sup>[39]</sup>合成了带有双亲性侧链(PEG-b-PTFE)的聚苯乙烯聚合物刷。由于亲/疏水组分不同,会出现球状分相区域和平躺型圆柱状分相区域。浸入水中,其构象会发生变化,表面变粗糙,纳米尺度的不均匀性增加。该小组随后研究了石莼孢子和硅藻在其上面的附着情况,发现其表现出很好的防污效果。

## 2.2 含氟两亲性聚合物刷的国内研究进展

最近,我国的科学家在两亲性聚合物刷防污性能研究领域也取得了很优异的研究成果<sup>[40-49]</sup>。浙江理工大学的王新平教授在含氟聚合物刷防污性能研究方

面做了许多出色的工作<sup>[43-48]</sup>。最近,他们通过“grafting to”方式合成了一种含氟 V 型双亲型聚合物刷,通过原子转移自由基聚合法(ATRP)制备了含氟双亲性嵌段共聚物 mPEG-b-PAA-b-PMMA-b-PFMA,然后通过嵌段共聚物中 PAA 段的羧基官能团与改性 SiO<sub>2</sub> 上的环氧基团发生开环反应,从而制得含有亲水链段 PEG 和疏水含氟链段的 V-型双亲性聚合物分子刷。防污性能研究表明,改变亲水链 PEG 和疏水链 PFMA 的链长时,聚合物刷表面的化学组成、表面结构以及抗蛋白吸附性能有明显的变化。当疏水链 PFMA 的聚合度为 8 时,聚合物刷表面亲疏水组分交替排列,微相分离明显,具有最强的表面重构能力,抗蛋白吸附性能最为优异。

武汉大学的刘传军等<sup>[49]</sup>通过表面引发原子转移自由基聚合方法(SI-ATRP)制备了一系列由丙酰胺(AM)和含氟的甲基丙酸酯类化合物(FMA)共聚形成的两亲性聚合物刷,研究了该类两亲性聚合物刷的表面润湿性、表面组成、表面形貌以及微相分离行为,同时研究了其抗蛋白吸附行为,发现不同的亲疏水组分比例对蛋白质的吸附行为有重要的影响。当 AM/FMA 的比例为 1/3 时,该两亲性聚合物表面对牛血清蛋白(BSA)的抗吸附性能最好;当二者的比例为 3:1 时,对人血浆纤维蛋白原(Hg)具有最好的抗吸附性能。

### 3 含氟两亲性聚合物刷面临的问题及未来发展趋势

两亲性聚合物刷在防污领域的研究虽然取得了一些进展,但是目前仅限于通过改变亲疏水组分比例、亲/疏水链长以及连接方式等简单方法来研究聚合物刷结构与防污性能之间的关系,还未从更深层次揭示两亲性聚合物刷的防污机理。其中的不足之处主要表现在如下三个方面:

1) 合成颇具挑战性。由于亲疏水组分中亲水性单元和疏水性单元往往不相容,单体的极性、竞聚率差别大,很难得到两者的共聚物,这很大程度限制了构效关系和防污机理的研究。

2) 防污机理尚不清楚。两亲性聚合物刷的种类单一,亲疏水组分通常都是聚合物,很难通过精确的分子设计,从分子层次研究分子结构与防污性能之间的构效关系以及从分子角度揭示防污机理。

3) 多功能化两亲性聚合物刷构筑困难。目前报道的两亲性聚合物刷绝大部分是基于含氟单元和亲水性 PEG 链的两亲性聚合物刷,该类聚合物刷具有相对化学惰性,难以进一步功能化,据我们所知仅有 Wooley 小组最近报道的一类基于多重防污机制协同作用的去甲肾上腺素(NA)修饰的多功能含氟两亲性聚合物刷<sup>[29]</sup>。

根据近年来上述两亲性聚合物刷在防污领域中的研究现状与研究进展,作者认为今后防污型含氟两亲性聚合物刷应该重点向如下几个方面发展:

1) 从分子层次设计新型的含氟两亲性聚合物刷。传统的制备方式由于亲水性组分和疏水性组分不相容,单体的极性和竞聚率差别很大,很难得到两者的共聚物。因此设计合成极性相近的新型单体,通过先聚合再改性的方式,容易得到亲疏水组分随机排列的两亲性聚合物刷。另外,一些特殊的单体,如树枝状分子单体,本身就具有一定的纳米结构,通过巧妙的设计引入到两亲性聚合物刷中,其独特的纳米结构有利于形成更小尺度的微相分离结构,进而增强涂层的防污效果。

2) 开发多重防污机理协同增效的多功能化两亲性聚合物刷。目前两亲性聚合物刷防污机制较单一,且不能有效地杀死附着的污损生物,一旦污损生物附着,便失去了防污功能。将两亲性聚合物刷的阻止污损生物附着机制和一些绿色高效的防污纳米粒子<sup>[50-52]</sup>(如银纳米粒子、超支化聚乙烯亚胺季铵盐纳米粒子等)的毒杀机制有机地结合起来,进一步增强两亲性聚合物涂层的防污效果。

3) 探索防污机理。尽管两亲性聚合物刷的防污机理已有课题组进行了初步的探索,但是由于污损生物附着的多多样性和复杂性,理论深度尚不足。可以从分子层次设计两亲性聚合物刷,深入探索分子结构与防污性能之间的构效关系以及防污机理,还可以从纳米尺度研究表面结构对防污性能的影响规律,深入揭示涂层的协同防污机理,为进一步设计新型的多重防污机制协同作用的多功能防污材料提供理论支持。

#### 参考文献:

- [1] BANERJEE I, PANGULE R C, KANE R S. Antifouling Coatings: Recent Developments in the Design of Surfaces That Prevent Fouling by Proteins, Bacteria, and Marine Organisms[J]. *Advanced Materials*, 2011, 23: 690-718.
- [2] MEYERS S R, GRINSTAFF M W. Biocompatible and Bioactive Surface Modifications for Prolonged In Vivo Efficacy[J]. *Chemical Reviews*, 2012, 112: 1615-1632.
- [3] RATNER B D, BRYANT S J. Biomaterials: Where We Have Been and Where We are Going[J]. *Annual Review of Biomedical Engineering*, 2004, 6: 41-75.
- [4] 张璟, 石好. 环境友好型船体防污涂料的进展及应用[J]. *中国水运*, 2014, 14(9): 1-3.
- [5] ZHANG Jing, SHI Hao. Progress and Application of Environmentally Friendly Antifouling Coatings for Ships[J]. *China Water Transport*, 2014, 14(9): 1-3.
- [5] 王建华, 范寅娣, 李勇, 等. 某滨海核电厂防污涂料对海洋环境的影响[J]. *海洋环境科学*, 2017, 36(1): 66-69.
- WANG Jian-hua, FAN Yin-di, LI Yong, et al. Marine

- Environmental Impact for Antifouling Coatings from a Coastal Nuclear Power Plant[J]. *Marine Environmental Science*, 2017, 36(1): 66-69.
- [6] 吴兆敏, 陶乃旺. 船舶涂料有害物质现状分析[J]. *材料开发与应用*, 2015, 12(6): 75-80.  
WU Zhao-min, TAO Nai-wang. Analysis of Harmful Substances in Marine Coatings[J]. *Development and Application of Materials*, 2015, 12(6): 75-80.
- [7] ANDERSSON D I, HUGHES D. Antibiotic Resistance and Its Cost: Is It Possible to Reverse Resistance[J]. *Nature Reviews Microbiology*, 2010, 8: 260-271.
- [8] 惠兴伟. 银离子抗菌涂层钢技术及应用[J]. *表面技术*, 2008, 37(6): 187-190.  
HUI Xing -wei. The Technology and Application of Ag Ion Antimicrobial Coated Steel[J]. *Surface Technology*, 2008, 37(6): 187-190.
- [9] 马涛, 李运刚. 表面抗菌不锈钢的研究进展[J]. *表面技术*, 2016, 45(6): 134-139.  
MA Tao, LI Yun-gang. Research Progress in Surface Antibacterial Stainless Steels[J]. *Surface Technology*, 2016, 45(6): 134-139.
- [10] LEJARS M, MARGAILLAN A, BRESSY C. Fouling Release Coatings: A Nontoxic Alternative to Biocidal Antifouling Coatings[J]. *Chemical Reviews*, 2012, 112: 4347-4390.
- [11] 李慕勤, 张爱琴, 彭书浩, 等. 镁合金表面超声微弧氧化载氟生物涂层耐磨性和耐蚀性[J]. *表面技术*, 2017, 46(3): 40-46.  
LI Mu-qin, ZHANG Ai-qin, PENG Shu-hao, et al. Wear and Corrosion Resistance of Ultrasound Micro-arc Oxidized Fluorine-carrying Biological Coating on Surface of Magnesium Alloy[J]. *Surface Technology*, 2017, 46(3): 40-46.
- [12] HOYLE C E, BOWMAN C N. Thiol-Ene Click Chemistry[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2010, 49: 1540-1573.
- [13] KOLB H C, FINN M G, SHARPLESS K B. Click Chemistry: Diverse Chemical Function from a Few Good Reactions[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2001, 40: 2004-2021.
- [14] MATYJASZEWSKI K, TSAREVSKY N V. Nanostructured Functional Materials Prepared by Atom Transfer Radical Polymerization[J]. *Nature Chemistry*, 2009, 1: 276-288.
- [15] YANG W J, NEOH K G, KANG E T, et al. Polymer Brush Coatings for Combating Marine Biofouling[J]. *Progress in Polymer Science*, 2014, 39: 1017-1042.
- [16] 高志强, 江社明, 张启富, 等. 含氟低表面能海洋防污涂料的研究进展[J]. *电镀与涂饰*, 2017, 36(6): 273-279.  
GAO Zhi-qiang, JIANG She-ming, ZHANG Qi-fu, et al. Advances in Research of Marine Antifouling Fluorine Resin Coatings with Low Surface Energy[J]. *Electroplating & Finishing*, 2017, 36(6): 273-279.
- [17] 张扬, 石卫国, 孙吉星, 等. 有机氟硅涂料在防海生物领域的应用展望[J]. *涂料技术与文摘*, 2016, 37(10): 44-47.  
ZHANG Yang, SHI Wei-guo, SUN Ji-xing, et al. Application of Organic Fluoro-Silica Coatings with Good Resistance to Marine Organism[J]. *Coatings Technology & Abstracts*, 2016, 37(10): 44-47.
- [18] YARBROUGH J C, ROLLAND J P, SIMONE J M, et al. Contact Angle Analysis, Surface Dynamics and Biofouling Characteristics of Cross-Linkable, Random Perfluoropolyether-based Graft Terpolymers[J]. *Macromolecules*, 2006, 39: 2521-2528.
- [19] LI Y F, SU Y L, ZHAO X, et al. Antifouling, High-flux Nano Filtration Membranes Enabled by Dualfunctional Polydopamine[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2014, 6: 5548-5557.
- [20] TSIBOUKLIS J, STONE A, THORPE P, et al. Surfaces: Factors Influencing Force of Adhesion[J]. *Langmuir*, 2002, 18: 3387-3389.
- [21] XIANG M, LI X, OBER C K, et al. Surface Stability in Liquid-crystalline Block Copolymers with Semifluorinated Monodendron Side Groups[J]. *Macromolecules*, 2000, 33(16): 6106-6119.
- [22] MAO G, WANG J, CLINGMAN S R, et al. Molecular Design, Synthesis and Characterization of Liquid Crystal-coil Diblock Copolymers with Azobenzene Side Groups[J]. *Macromolecules*, 1997, 30(9): 2556-2567.
- [23] 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): 1449-1462.
- [24] HIGUCHI A, SUGIYAMA K, YOON B O, et al. Serum Protein Adsorption and Platelet Adhesion on Pluronic<sup>TM</sup>-adsorbed Polysulfone Membranes[J]. *Biomaterials*, 2003, 24: 3235-3245.
- [25] LEJARS M, MARGAILLAN A, BRESSY C. Fouling Release Coatings: A Nontoxic Alternative to Biocidal Antifouling Coatings[J]. *Chemical Reviews*, 2012, 112: 4347-4390.
- [26] BATES F S, FREDRICKSON G H. Block Copolymer Thermodynamics: Theory and Experiment[J]. *Annual Review of Physical Chemistry*, 1990, 41: 525-557.
- [27] 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: 3044.
- [28] IMBESI P M, FINLAY J A, ALDRED N, et al. Targeted Surface Nanocomplexity: Two-dimensional Control Over the Composition, Physical Properties and Anti-biofouling Performance of Hyperbranched Fluoropolymer-poly (ethylene glycol) Amphiphilic Crosslinked Networks[J]. *Polymer Chemistry*, 2012, 3: 3121-3131.
- [29] IMBESI P M, GOHAD N V, ELLER M J, et al. Noreadrenaline-functionalized Hyperbranched Fluoropolymer-Poly(ethylene glycol) Cross-Linked Networks as Dual-mode[J]. *Anti-biofouling Coatings, Acs Nano*, 2012, 6: 1503-1512.

- [30] WANG Y, BETTER D E, FINLAY J A, et al. Photocurable Amphiphilic Perfluoropolyether/Poly(ethylene glycol) Networks for Fouling-release Coatings[J]. *Macromolecules*, 2011, 44: 878-885.
- [31] WANG Y, BETTER D E, 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: 1139-1150.
- [32] WANG Y, FINLAY J A, BETTER D E, et al. Amphiphilic Co-networks with Moisture-induced Surface Segregation for High-performance Nonfouling Coatings [J]. *Langmuir*, 2011, 27: 10365-10369.
- [33] WEINMAN C J, FINLAY J A, PARK D, et al. ABC Triblock Surface Active Block Copolymer with Grafted Ethoxylated Fluoroalkyl Amphiphilic Side Chains for Marine Antifouling/Fouling-release Applications [J]. *Langmuir*, 2009, 25: 12266-12274.
- [34] PARK D, WEINMAN C J, FINLAY J A, et al. Amphiphilic Surface Active Triblock Copolymers with Mixed Hydrophobic and Hydrophilic Side Chains for Tuned Marine Fouling-release Properties[J]. *Langmuir*, 2010, 26: 9772-9781.
- [35] WEINMAN C J, FINLAY J A, PARK D, et al. ABC Triblock Surface Active Block Copolymer with Grafted Ethoxylated Fluoroalkyl Amphiphilic Side Chains for Marine Antifouling/Fouling-release Applications[J]. *Langmuir*, 2009, 25: 12266-12274.
- [36] PARK D, WEINMAN C J, FINLAY J A, et al. Amphiphilic Surface Active Triblock Copolymers with Mixed Hydrophobic and Hydrophilic Side Chains for Tuned Marine Fouling-release Properties[J]. *Langmuir*, 2010, 26: 9772-9781.
- [37] DIMITRIOU M D, ZHOU Z, YOO H S, et al. A General Approach to Controlling the Surface Composition of Poly(ethylene oxide)-based Block Copolymers for Antifouling Coatings[J]. *Langmuir*, 2011, 27: 13762-13772.
- [38] SUNDARAM H S, CHO Y, DIMITRIOU M, et al. Fluorinated Amphiphilic Polymers and Their Blends for Fouling-release Applications: The Benefits of a Triblock Copolymer Surface[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2011, 3: 3366-3374.
- [39] MARTINELLI E, AGOSTINI S, GALLI G, et al. Nanostructured Films of Amphiphilic Fluorinated Block Copolymers for Fouling Release Application[J]. *Langmuir*, 2008, 24: 13138-13147.
- [40] 唐新德, 韩念凤, 周德杰. 含氟两亲防污聚合物的合成与表征[J]. *现代化工*, 2008, 28(2): 197-199.  
TANG Xin-de, HAN Nian-feng, ZHOU De-jie. Synthesis and Characterization of Fluorinated Amphiphilic Anti-fouling Copolymer[J]. *Modern Chemical Industry*, 2008, 28(2): 197-199.
- [41] 刘晓宇. 两亲嵌段共聚物表面的构建及其与蛋白质、细胞的相互作用[D]. 武汉: 武汉理工大学, 2011.  
LIU Xiao-yu. Surfaces Modified with Amphiphilic Diblock Copolymers and Their Interactions with Protein and Cell[D]. Wuhan: Wuhan University of Technology, 2011.
- [42] 冯是军. 含氟聚合物的合成及其作为生物防污涂层的应用[D]. 上海: 东华大学, 2010.  
FENG Shi-jun. Synthesis of Fluorinated Polymers and Their Applications as Anti-biofouling Coatings[D]. Shanghai: Donghua University, 2010.
- [43] 赵则亮. 双亲性含氟共聚物抗污表面结构的研究[D]. 杭州: 浙江理工大学, 2013.  
ZHAO Ze-liang. Research on the Antifouling Surfaces Structure of Amphiphilic Fluorinated Copolymers[D]. Hangzhou: Zhejiang Sci-Tech University, 2013.
- [44] ZHAO Ze-liang, NI Hua-gang, HAN Zhi-yuan, et al. Effect of Structure Compositional Heterogeneities and Microphase Segregation of Fluorinated Amphiphilic Copolymers on Antifouling Performance[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2013, 5(16): 7808-7818.
- [45] NI Hua-gang, LI Xue-hua, HU Yan-yan, et al. Surface Structure of Spin-coated Fluorinated Polymer Films Dominated by Corresponding Film-formation Solution/Air Interface Structure[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2012, 116(45): 24151-24160.
- [46] WANG L, CHEN X, CAO X, et al. Fabrication of Polymer Brush Surfaces with Highly-ordered Perfluoroalkyl Side Groups at the Brush End and Their Antibiofouling Properties[J]. *Journal of Materials Chemistry B*, 2015, 3: 4388-4400.
- [47] 何婷婷. 含氟双亲聚合物刷的制备及其抗蛋白质吸附性能的研究[D]. 杭州: 浙江理工大学, 2015.  
HE Ting-ting. Fabrication of Fluorinated Amphiphilic Polymer Brushes and Their Protein-resistant Performance[D]. Hangzhou: Zhejiang Sci-Tech University, 2015.
- [48] 何婷婷, 燕琦红, 王新平. 含氟双亲聚合物刷的制备及其抗蛋白质吸附性能的研究[R]. 杭州: 浙江理工大学, 2014.  
HE Ting-ting, YAN Qi-hong, WANG Xin-ping. Fabrication of Fluorinated Amphiphilic Polymer Brushes and Their Protein-resistant Performance[R]. Hangzhou: Zhejiang Sci-Tech University, 2014.
- [49] WU H X, TAN L, YANG M Y, et al. Protein-resistance Performance of Amphiphilic Copolymer Brushes Consisting of Fluorinated Polymers and Polyacrylamide Grafted from Silicon Surfaces[J]. *Rsc Advances*, 2015, 5: 12329-12337.
- [50] LOOMBA L, SCARABELLI T. Metallic Nano Particles and Their Medicinal Potential Part II: Aluminosilicates, Nano Biomagnets, Quantum dots and Cochleates[J]. *Therapeutic Delivery*, 2013, 4(9): 1179-1196.
- [51] MILOVIC N M, WANG J, LEWIS K, et al. Immobilized N-alkylated Polyethylenimine Acidly Kills Bacteria by Rupturing Cell Membranes with No Resistance Developed[J]. *Biotechnology and Bioengineering*, 2005, 90: 715-722.
- [52] HUANG J, MURATA H, KOEPESEL R R, et al. Antibacterial Polypropylene via Surface-initiated Atom Transfer Radical Polymerization[J]. *Biomacromolecules*, 2007, 8: 1396-1399.