

海洋防污技术

基于自清洁型海洋智能防污涂层的最新研究进展

张世龙, 陈宝, 吴波, 蓝剑锋, 王保鑫, 吴建华

(集美大学 厦门市海洋腐蚀与智能防护材料重点实验室, 福建 厦门 361006)

摘要: 从自修复防污涂层、可逆切换粘附表面、自更新动态表面 3 个方面介绍了自清洁型海洋智能防污涂层技术的研究进展, 及其在延长涂层服役寿命和主动防污方面起到的关键作用。自修复涂层通过微胶囊或可逆动态键修复破损的超疏水表面, 延长其防污寿命。通过可逆切换粘附表面响应 pH、应力或温度变化, 进行亲/疏水表面的可逆切换, 从而使污染物脱附。自更新动态表面可以根据周围微环境变化产生响应, 发生聚合物降解、脱落、杀菌剂控制释放等行为, 不仅可以减少污损生物的附着, 而且可以使附着污损脱附。综述了自清洁型海洋智能防污涂层的研究成果, 介绍了智能涂层在提高海洋防污方面的特点。基于现有研究的不足, 对智能涂层的响应机制和应用方面的研究进行了展望。

关键词: 海洋污损; 环境友好型; 智能防污涂层; 自修复防污涂层; 可逆切换黏附表面; 自更新动态表面

中图分类号: TG174.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2022)05-0254-11

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2022.05.026

Recent Advances in Intelligent Coatings for Marine Antifouling Based on Self-cleaning

ZHANG Shi-long, CHEN Bao, WU Bo, LAN Jian-feng, WANG Bao-xin, WU Jian-hua

(Key Laboratory for Marine Corrosion and Intelligent Protection Materials of Xiamen, Jimei University, Fujian Xiamen 361006, China)

ABSTRACT: This review introduces the research progress of self-cleaning marine intelligent antifouling coating technology from three aspects: self-healing antifouling coating, reversible switching adhesion surface, and self-renewing dynamic surface, and its application in extending the service life of the coating and active antifouling key role in this regard. Self-healing coatings repair damaged superhydrophobic surfaces through microcapsules or reversible dynamic bonds, extending their antifouling life; reversibly switchable adhesive surfaces respond to changes in pH, stress or temperature, and perform reversible switching of hydrophilic/hydrophobic surfaces, so that pollutants Desorption: The self-renewing dynamic surface can respond to the changes of the surrounding microenvironment, such as polymer degradation, shedding, and controlled release of fungicides, which can not only reduce the attachment of fouling organisms, but also desorb the attached fouling. The modification of a membrane material with a pH sensitive surface is intriguing because an external stimulus can result in conversion between hydrophilic and

收稿日期: 2022-02-26; 修订日期: 2022-04-18

Received: 2022-02-26; Revised: 2022-04-18

基金项目: 科技部重点研发计划 (2020YFE0100100)

Fund: Ministry of Science and Technology Key R&D Program (2020YFE0100100)

作者简介: 张世龙 (1990—), 男, 博士研究生, 主要研究方向为船舶与海洋结构物设计制造。

Biography: ZHANG Shi-long (1990-), Male, Doctoral candidate, Research focus: design and manufacture of ships and Marine structures.

通讯作者: 吴波 (1981—), 女, 博士, 副教授, 主要研究方向为海洋腐蚀与智能防护技术。

Corresponding author: WU Bo (1981-), Female, Doctor, Associate professor, Research focus: marine corrosion and intelligent protection technology.

引文格式: 张世龙, 陈宝, 吴波, 等. 基于自清洁型海洋智能防污涂层的最新研究进展[J]. 表面技术, 2022, 51(5): 254-264.

ZHANG Shi-long, CHEN Bao, WU Bo, et al. Recent Advances in Intelligent Coatings for Marine Antifouling Based on Self-cleaning[J]. Surface Technology, 2022, 51(5): 254-264.

hydrophobic in various pH aqueous conditions. Heat, UV irradiation, and pH are examples of external stressors that can change surface wetness. Changing the pH is the most efficient way to transform the surface from hydrophilic to hydrophobic in a short period of time. The most generally used antifoulant-releasing coatings are those based on self-polishing copolymers (SPCs), also known as acrylate copolymers having hydrolyzable pendant groups. In maritime conditions, such polymers can deteriorate by main chain cleavage, generating a self-renewing dynamic surface and improving static antifouling effectiveness. This review may potentially open new horizons toward futuristic developments in intelligent antifouling coatings for marine navigation.

KEY WORDS: marine fouling; environment friendly; intelligent antifouling coating; self-healing; switchable-adhesion surface; self-renewing dynamic surface

海洋生物污损是伴随人类海洋活动和海洋产业而存在的普遍问题^[1],它对经济、环境、生态和安全造成了不利影响^[2]。例如减慢船体速度,增加燃料消耗和温室气体排放,引发外来物种入侵,诱发或促进金属腐蚀等。据统计,在运输中,海洋污损生物每年造成数十亿美元的损失^[3-5]。人类从探索海洋世界开始,就一直在努力解决海洋生物污损问题。

作为防治污损生物有效的方法之一,防污涂层可以有效地防止海生物附着、污损,保持浸水结构(如船舰)表面光洁。常见商用的防污涂层主要包括含杀菌剂的自抛光防污涂层(SPC)和不含杀菌剂的污损释放涂层(FRC)。SPC在海水冲刷条件下,涂层中的树脂缓慢水解,在表面暴露和缓慢释放杀生剂,从而抑制生物膜和幼虫的附着。因其出色的防污能力,SPC防污涂层占据主要的市场份额。尽管SPC具有较好的防污效果,然而在远洋船舶的防污应用领域依然存在较大的局限性。如抛光速率不稳定,而且其降解树脂会释放到海水中,形成微塑料成分,对海洋环境产生潜在危害。为了开发环境友好型海洋防污涂层,研究人员开发了FRC。FRC基于低表面能特性,海生物不容易在其表面附着,或附着不牢,可以轻易地被水流冲刷掉。目前应用的树脂材料类型主要是有机硅型、有机氟型和氟碳改性型等。其中,有机氟型FRC有更低的表面能,有机硅型FRC表现出更好的防污效果。但FRC静态防污较差,无法避免细菌、硅藻等微生物的附着。另外,有机硅基FRC机械强度较差,层间结合力弱,易被水中杂物损伤,因此其总体应用范围仍十分受限。

针对上述挑战,科研人员将研究重点转向了自清洁型海洋智能防污涂层。自清洁型涂层是指依靠涂层自身的低表面能或特殊功能,能够起到防污和自洁功能的涂料。自清洁功能可以从3个方面理解:超疏水表面,类似荷叶效应,污染物难以粘附在表面,达到自清洁目的^[6];可逆切换粘附表面,表面通过可逆切换亲/疏水性,使粘附的污染物脱落,从而获得自清洁功能^[7];自更新动态表面,涂层表面通过自抛光或自降解的途径,使附着的污染物脱落^[8]。通过先进技术赋予海洋防污涂层特殊功能,可获得自清洁型海洋智能防污涂层。

自清洁型海洋智能防污涂层体系^[9-11]可对微环境的变化(如pH变化、光照射、热、润湿性等)作出响应,获得保持涂层完整、杀菌剂可控释放、表面微结构可逆转换的功能,达到智能防污效果,同时延长防污涂层的服役寿命。自清洁型海洋智能防污涂层的设计目的将被动防污变主动防污,在需要时表现刺激响应行为来恢复涂层的功能性。自清洁型海洋智能防污涂层技术发展的驱动力是对更高性能、延长产品寿命和显著降低维护成本的持续需求。目前的自清洁型海洋智能防污涂层按其功能实现方式主要分为3类,如图1所示。

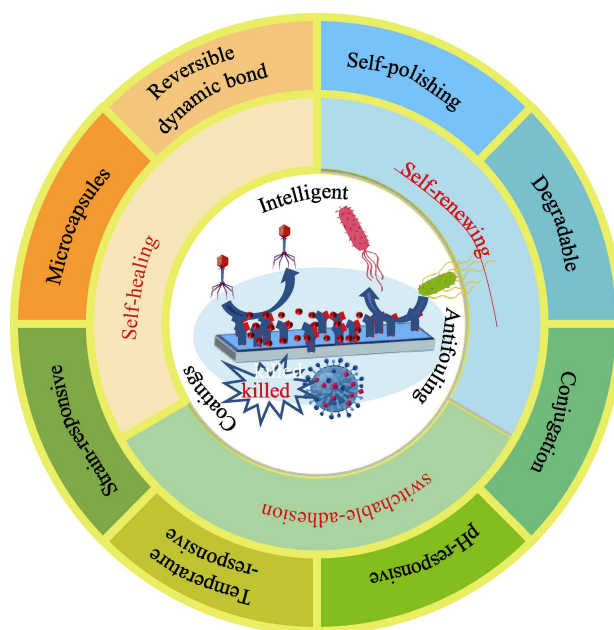


图1 智能防污策略

Fig.1 Intelligent antifouling strategy

本文针对这3类智能防污涂层讨论其原理、合成方法、功能实现和潜在问题,并提出相应改进方向。

1) 自修复防污涂层。为了解决FRC易受损伤从而在损伤部位失去防污效果这一问题,研究人员设计了自修复单元,使受损涂层恢复结构完整性和表面疏水性。自修复机制可以通过静电相互作用(络合作用)和氢键与各种有机/无机分子相互作用,以获得快速自愈合防污涂层。在环境刺激条件下,高分子中的

化学键针对刺激源进行可逆响应行为（如静电/离子交联、氢键的断裂或重新结合），并在弱物理键断裂/形成时，按需释放储存的愈合剂。

2) 可逆切换粘附表面。针对污损生物粘附行为的复杂性，研究人员通过改变物理微观形貌和化学表面改性^[12]，实现防污涂层表面极性等特性的可逆切换，减少污损生物特异性粘附的可能性。

3) 自更新动态表面。借鉴自然界中天然生物表面的新陈代谢特征（如螃蟹蜕壳、鲨鱼皮和软珊瑚表面的更新），在防污涂层表面创建一个动态防粘附表面，使附着在表面的污染物不断脱落，从而防止污染颗粒、藻类孢子和细菌细胞在表面上粘附。

1 自修复防污涂层

FRC 具有低表面能、高弹性和低表面粗糙度的特征，使海生物不易附着或附着不牢，在水剪切力的作

用下实现污损释放，达到防污效果。然而，由于 FRC 缺乏机械强度，容易受到损伤，导致涂层提前失效^[13-14]。为了解决上述问题，通常以牺牲涂层的低表面能和弹性模量为代价，提高涂层的机械强度。然而涂层的低表面能和低弹性模量是污损释放的关键因素，因此开发自修复涂层是解决上述问题的方法之一。自修复涂层主要通过主动修复损伤来提高涂层的耐久性^[15]，无需牺牲涂层的低表面能和弹性模量。

自修复防污涂层只需极少或无需人工干预^[16]即可具有修复物理损伤或恢复功能的能力。目前，自修复功能通过以下 2 种机制（见表 1）实现。

1) 自愈合机制，通常是通过在涂层基质中嵌入可聚合愈合剂来实现的（见图 2a）。这些愈合剂被封装在微胶囊中，当涂层受损时，胶囊会因机械冲击而破裂，释放出愈合物质，形成保护层，从而恢复涂层的完整性^[17-20]。

2) 非自主机制，如可逆动态键自修复机制（见

表 1 自修复涂层的机制及特点

Tab.1 Mechanism and characteristics of self repairing coating

Self-healing types	Core material	Stimuli factor
extrinsic self-healing ^[24-27]	Fluorine-silicon copolymer (FSiAC) and graphene oxide (GO)	Moisture
	Fluorine silane (FAS-13)	Ultraviolet (UV)/near-infrared Light (NIR)
	Gallium-based liquid metal (GLM),	Mechanical force
	Poly(allylamine hydrochloride)sulfonated Poly(ether ether ketone)	Moisture
	Poly(ethyleneimine) and the amine-reactive Polymer poly(vinyl4,4-dimethylazlactone)	Heating
intrinsic self-healing ^[28-29]	FAS13@TiO ₂	UV and pH
	1H,1H,2H,2H-perfluorooctyltriethoxysilane (POTS) and aluminum nitrate nonahydrate	pH/heating
	Epoxy shape memory polymer (SMP)	Heating

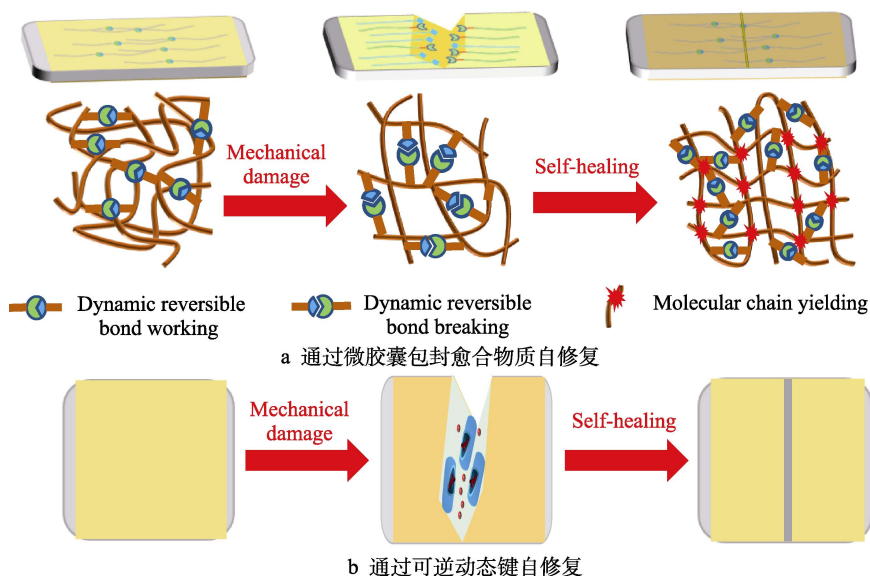


图 2 自修复防污涂层的原理

Fig.2 Principle of self repairing antifouling coating: a) self repairing by microencapsulation of healing substances; b) self repairing by reversible dynamic bonds

图 2b)。由外部 pH 或光刺激触发聚合物中的可逆动态共价/非共价键的形成或分子链运动, 使受损部位聚合物发生化学反应或物理转变, 从而实现涂层自修复效果^[21-23]。

根据上述原理, 以微胶囊自修复系统和可逆动态键型自愈合涂层为例, 阐述自修复防污涂层的制备方法和研究现状。

1.1 微胶囊自修复系统

微胶囊自修复系统, 是一种典型的裂纹填充型自修复方法。微胶囊可以通过多种方法合成, 例如凝聚、界面聚合、原位聚合和喷雾干燥等。其中, 界面聚合和原位聚合法是微胶囊制备最常用的方法。通过采用不同的合成方法调节微胶囊尺寸来修复不同尺寸微裂缝, 使其在大多数聚合物涂层中具有普遍适用性。

Wu 等^[30]通过紫外光引发 Pickering 乳液界面聚合制备了 pH 和 UV 双响应微胶囊, 将愈合剂封装在由二氧化硅和二氧化钛纳米颗粒制备的微胶囊中, 愈合剂装载量可达 30% (质量分数)。由于微胶囊的聚合物外壳含有大量的氨基, 并且外壳表面的少量 TiO₂ 纳米颗粒可以在紫外光下光降解聚合物外壳, 因此这些微胶囊表现出快速的 pH 和 UV 响应。经过酸性处理或紫外光照射处理后, 微胶囊外壳破裂, 释放出愈合剂, 涂层受损部分得以快速愈合, 并恢复其表面疏水性, 从而有效降低海生物在受损部位沉积, 提高防污涂层的防污效果和服役周期。

Esteves 等^[31]通过凝聚法将全氟化合物接枝到 SiO₂ 纳米粒子形成的微胶囊表面, 形成树莓状双结构, 制备出坚固的超疏水涂层。悬垂的氟化物链降低了涂层的表面能, SiO₂ 纳米粒子增强了涂层的硬度和韧性。当涂层产生损伤时, 悬垂的全氟化合物链在浓差驱动下发生迁移, 在受损表面上自我重建, 恢复其表面形貌。表面修复在室温下即可进行, 愈合剂通过共价键合进行交联, 从而赋予涂层坚固、耐磨、减阻、防污和自愈合等性能。自愈合的效率取决于氟化物含量, 含量越高, 越有利于自愈合效率, 同时也会降低涂层表面能, 导致涂层与基材配伍性差和界面结合力弱, 这也是低表面能涂层面临的共同挑战。

Manna 等^[32]通过原位聚合法将支化聚(乙烯胺)与胺反应性聚合物聚合成易于修复的超疏水多孔聚合物薄膜。由于聚合物薄膜中的多孔形貌特征, 水渗入后可以在应力作用下将聚合物压碎后重新愈合, 恢复其超疏水性。

随着纳米技术的发展, 研究人员使用聚二甲基硅氧烷(PDMS)作为材料, 填充氟代烷基硅烷(FAS)功能化二氧化硅纳米颗粒, 利用橡胶和聚二甲基硅氧烷的柔韧性和流动性, 成功地创造了超耐磨和自修复超疏水涂层^[33-35]。Chen 等^[36]通过添加 pH 响应型壳聚糖纳米胶囊来控制细菌生长过程中防污剂的释

放, 制备了智能细菌触发多层膜。壳聚糖(CS)能够随 pH 值的变化而发生氨基质子化和去质子化, 从而改变微胶囊的溶胀, 释放防污剂。壳聚糖与辣椒素(CAP)结合形成纳米胶囊, 实现 pH 响应行为。溶液中海藻盐(Alg)和聚多巴胺(PDA)之间的静电相互作用导致(PDA/Alg-CAP@CS-n)_m 膜在人工海水溶液中机械划伤后, 由于离子的渗透和自由链的转移, 使其表现出自修复行为。PDA/Alg-CAP@CS 多层膜的设计为防污剂控释领域的研究提供了一种新思路, 而自愈性能可以进一步延长其在防污领域的使用寿命。

Dong 等^[37]制备了环氧树脂微胶囊(ER-MCs)、水下环氧固化剂微胶囊(UEH-MCs)和两性离子聚合物聚乙二醇(甲基丙烯酸缩水甘油酯-甲基丙烯酸磺基甜菜碱)(PSG), 将其组合成双功能环氧树脂涂层(PSG/Dual-MCs/ER)。通过对双 MCs/ER 涂层的水下自修复和蛋白质吸附性能的评价, 证明了双 MCs/ER 涂层具有良好的水下自修复性能和抗蛋白质污染性能。

综上所述, 具有自愈合功能的聚合物和微胶囊的设计和研发为开发新一代智能防污涂层提供了有力的参考依据, 这些智能涂层具有响应不同刺激的自愈性。但是, 微胶囊封装的愈合剂含量低, 愈合剂在涂层高速分散等制备过程中不可避免地泄漏, 从而使愈合剂提前失效。在未来的应用研究中, 需要重点解决以上问题。此外, 在智能自愈涂层中加入其他功能, 如防腐性能, 将有望制备具有综合防污防腐性能的先进涂层。

1.2 可逆动态键型自愈合涂层

防污涂层在使用过程中, 由于表面磨损或浅划痕造成失效现象, 利用涂层内可移动聚合物链的重组功能, 可逆化学键可在损伤的涂层表面结合, 使涂层达到自愈合效果, 并恢复其疏水功能。这种聚合物链的运动是由受损区域和原始材料之间的能量差驱动而产生的^[38], 因此可逆动态化学键可结合到损伤的涂层表面, 并实现多次重复自修复功能。

Zhang 等^[39]设计合成了一种含磺基甜菜碱和乙酰乙酰氧基的线性聚丙烯酸酯树脂(LP), 无毒的磺基甜菜碱可以避免防污涂层的毒性问题。LP 与多胺超支化聚硅氧烷(HPSi)反应, 生成动态的乙烯基聚氨基酯基团。因为非特异性、无毒的磺基甜菜碱基团具有较好的杀菌性能, HPSi 具有低表面能和可逆动态键, 所制备的新型多功能交联聚丙烯酸酯涂料(LP-HP), 具有较高的机械强度, 优异的可逆自愈性和显著的防污能力。

润滑液体注入多孔表面是一种潜在的抑制海洋生物污染的策略。基于纳米技术制备的防污表面的微结构在实际应用中容易受到破坏。为解决这一问题, Zhang 等^[40]以 α,ω -氨基丙基聚二甲基硅氧烷(AP-

PDMS) 和异佛尔酮二异氰酸酯 (IPDI) 为原料合成了聚脲 (PDMS-PUa), 将硅油注入聚脲中, 设计了光滑的有机凝胶层 (OG)。由于树脂中含有大量的脲基, 形成大量可逆氢键, 破损涂层在室温下 48 h 后能够自愈, 且自愈效率随温度的升高而提高。

Yang 等^[41]采用功能单体聚乙二醇甲基丙烯酸甲酯 (PEGMA)、N-羟乙基丙烯酰胺 (HEAA)、2-甲基丙烯酰氧乙基三甲基氯化铵 (META) 和含二硫交联剂双 2-甲基丙烯酰氧乙基二硫化物 (BMOD) 制备了具有抗菌和自愈功能的水凝胶防污涂层。水凝胶涂层减少了表面对蛋白质和细菌的粘附, 动态二硫化物通过可逆交换反应, 涂层在室温下表现出良好的自修复能力。

Liu 等^[42]通过 N-丙烯酰甘氨酸酰胺 (NAGA) 和羧甜菜碱丙烯酰胺 (CBAA) 的共聚, 开发了一种超分子聚合物水凝胶防污涂层。由于双酰胺键之间的多重氢键相互作用和羧甜菜碱基团之间的离子相互作用, 该聚合物表现出优异的自愈防污性能。因此, 将可逆自愈能力应用到抗菌聚丙烯酸酯涂料中, 对于提高其使用寿命, 保证其长期抗菌效果具有重要意义。

对于可逆动态键自愈机制, 涂层损伤部位通过流动的聚合物链闭合, 并改变涂层基质中固有的化学或物理交联, 从而使涂层的疏水性能得到真正的修复。然而流动的聚合物长链, 降低了涂层的机械强度, 难以实现商业化应用。此外, 损伤部位的愈合速度和修复程度没有进行系统的研究。因此, 结合多种愈合机制可能为机械强度高且愈合速度快的防污涂层提供新的机会。

2 可逆切换粘附表面

表面润湿性和附着力的智能控制在自清洁、生物分离等领域有着广泛的应用, 具有重要的意义。结合表面化学成分和表面粗糙度, 制备了各种润湿性和表面附着力可调的刺激响应表面, 在实际应用中显示出巨大的潜力。大量文献报道了关于不同微/纳米结构对表面润湿性、附着力和表面液体行为影响的研究。为了开发智能表面, 在过去的几年里, 有很多研究集中在刺激响应材料的构造上, 其中重点开发“生物粘附-防污”可逆切换表面 (见图 3)^[43]。它可以在响应刺激作用下, 发生表面形貌或成分的可逆变化, 表面润湿性之间以可控的方式可逆、重复地切换^[44], 从而使表面实现疏水和亲水之间的切换。在海洋防污领域中, 文中重点论述的对象是 pH 值、温度和应力变化, 作为海洋防污可逆切换粘附表面的刺激因素, 其与海洋污损微环境直接相关。电响应、磁响应和光照响应需要外部施加刺激, 在海洋防污领域中的报道也鲜为少见, 因此本文不做过多论述。

2.1 pH 刺激响应可逆切换表面

pH 刺激响应表面通过两性离子的质子化和去质子化作用, 使表面发生亲/疏水之间的可逆切换 (见图 4), 从而阻止海洋生物长期附着。海水为碱性环境, pH 刺激响应表面的两性离子通过去质子化, 处于亲水状态。亲水表面形成水化层, 阻止蛋白质在表面沉降和粘附, 但是随着时间推移, 粘附在表面的微生物通过新陈代谢产生酸性环境, 使表面两性离子质

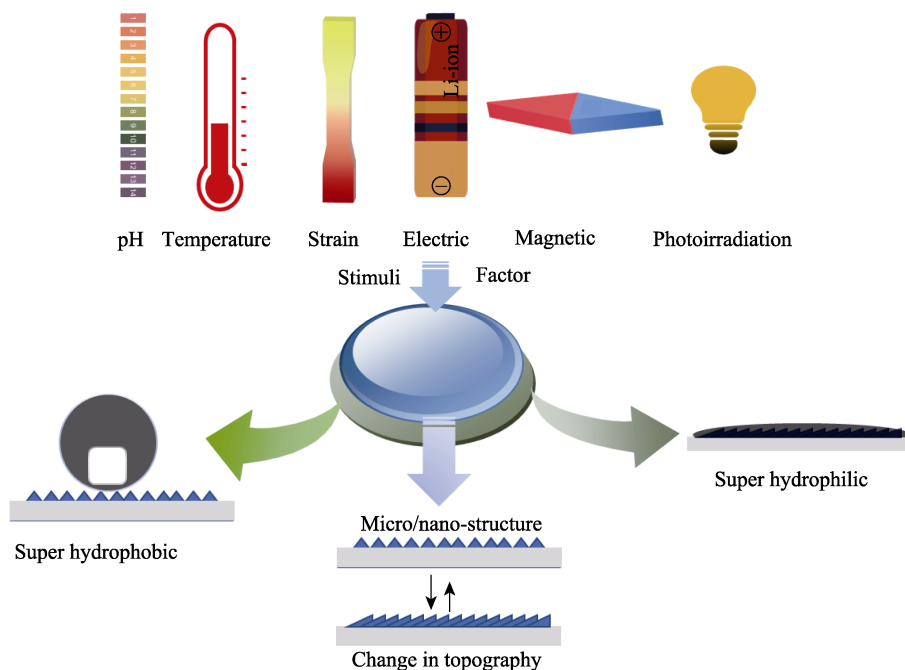


图 3 刺激响应可逆切换动态表面的原理

Fig.3 Principle of reversible switching of dynamic surface in response to stimulation

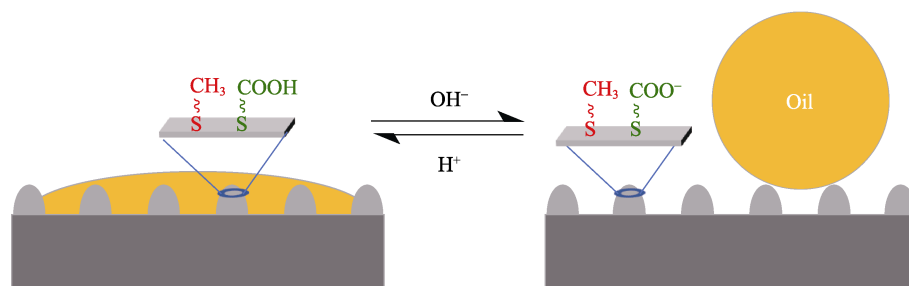


图 4 pH 刺激响应可逆切换原理

Fig.4 Reversible switching principle of pH stimulus response

子化, 切换为疏水表面, 从而使附着的微生物更易脱附。

Cheng 等^[45]通过将 $\text{HS}(\text{CH}_2)_9\text{CH}_3$ 和 $\text{HS}(\text{CH}_2)_{10}\text{COOH}$ 组装在基材表面, 制备出能够通过 pH 调节水下油润湿性的表面。在 $\text{pH} \leq 7$ 的中性或酸性水溶液中, 涂层表现出超疏水性, 有利于表面的污染物脱附。当表面置于碱性溶液中时, 其水下接触角随着 pH 值的增大而减小。当溶液 pH 值达到 12 时, 表面在水中表现出超亲水性, 表面形成水化层, 防止蛋白质的粘附。这种在水下超疏水和超亲水态之间的可逆转换可以重复多次。上述可切换润湿性的内在原因是样品表面羧酸基团和烷基基团分布均匀, 羧酸基团在酸性溶液中质子化, 在碱性溶液中去质子化。因此, 当表面置于中性或酸性溶液 ($\text{pH} \leq 7$) 时, 样品表面的烷基占主导地位, 使表面具有较低的表面自由能, 因此在水中表现出超疏水性, 减少污损附着。相反, 在碱性溶液中, 表面羧酸基团被去质子化。去质子态是亲水的, 使水分子被困在粗糙的结构中。pH 越高, 羧酸基团的去质子化程度越高。当溶液 pH 大于 12 时, 表面微结构能够捕获足够厚的水层, 降低蛋白质沉降。

Cheng 等^[46]在纳米结构聚丙烯酸 (PAA) 表面上制备了一种具有 pH 响应的可逆切换水下亲/疏水表面。在较低的 pH 值下, PAA 分子内氢键形成, 有机基团暴露于表面外部, 得到疏水表面。当 pH 值较高时, 由于 PAA 与周围水体分子间的氢键作用, 形成了一层水化层。随着 PAA 分子在 pH 的刺激响应下发生构象转变, 该智能表面可以在低 pH 下的疏水和水下高 pH 下的亲水之间可逆切换。该智能技术为表面性能的调整提供了一个有前景的平台, 并在可控生物粘附和海洋防污方面具有潜在的应用前景。

Kang 等^[47]将 pH 敏感型聚 2-甲基丙烯酸二异丙基氨基乙酯-聚 2-甲基丙烯酸酞氧乙基磷酰胆碱 (PDPA-b-PMPC) 和阳离子型聚赖氨酸 (PLYS) 链接枝在单宁酸 (TA) 上, 所得到的 PLYS-TA-PDPA-b-PMPC 可以通过 TA 的配位螯合“一步法”固定在基板表面, 使后者具有可逆切换的抗菌和防污功能。该涂层具有环境敏感的污染释放能力, 可应用于海洋环境的生物污染抑制领域。

2.2 温度刺激响应可逆切换表面

具有形状记忆的柔性聚合物实现了对表面微观

结构的可逆控制, 进而控制粘附。考虑到昼夜温差及季节性变化, 不同海域存在着温度差异, 温敏性聚合物可用作智能防污涂层的关键材料, 如聚氧乙烯和 N-异丙基丙烯酰胺类聚合物, 一般具有较低的临界溶液温度 (LCST)。当环境温度高于其 LCST, 聚合物链呈现舒展状态, 极性基团暴露于表面, 具有为亲水特性; 低于 LCST 时, 聚合物链收缩, 极性基团被包埋在聚合物内部, 从而转换为疏水表面。使用具有温敏性的形状记忆功能柔性聚合物 (见图 5a) 可以对表面微观结构进行可逆改性, 从而进一步调节表面的亲/疏水性。通过在硅衬底上接枝混合刷 (见图 5b), 水下温度响应表面可以在超亲水性和超疏水性之间转变^[48]。对于某些嵌段共聚物, 将温度提高到较低的临界溶解温度会导致聚合物从伸展状态转变为塌陷状态, 随着温度的升高, 表面粗糙度会发生变化^[49-50]。与通过功能化交联网络使其具有可切换液体粘附力的传统水凝胶材料相比, 通过改变液化石蜡的存在与否, 即可在低粘附力和高粘附力之间切换^[51] (见图 5c)。

2.3 应力刺激响应可逆切换表面

根据剪切加强原理, 将润滑剂注入多孔表面 (SLIPS)^[52-54]时, 利用水剪切力使涂层表面孔径发生变化, 从而改变涂层的表面状态 (见图 6)。根据此原理, 船舶在静态时, 涂层表面受到的水剪切力较小, 孔径较大, 润滑油可以释放出来, 形成一层防污油膜, 阻止海生物附着。当舰船以一定航速行驶时, 在水剪切力作用下, 涂层表面孔径收缩, 润滑剂膜携带污染物被冲刷掉。

为了制造有弹性的基材, 研究人员将多孔聚四氟乙烯纳米纤维网络与弹性聚二甲硅氧烷 (PDMS) 膜相结合^[55], 将润滑剂全氟聚醚滴注到多孔基材中以产生弹性 SLIPS。应力刺激响应使 SLIPS 分别产生钉扎或光滑状态。当 SLIPS 被压碎时, 纳米孔收缩, 使润滑剂逸出。反之, 船舶航行水剪切力减小时, 污损生物不易附着, 润滑剂不再渗出, 实现润滑剂智能释放的目的。

压力刺激响应可逆切换表面根据船舶的航行速度智能控释润滑剂的释放, 无需人工进行调节, 是近年来智能控释防污涂层发展的主要方向之一。

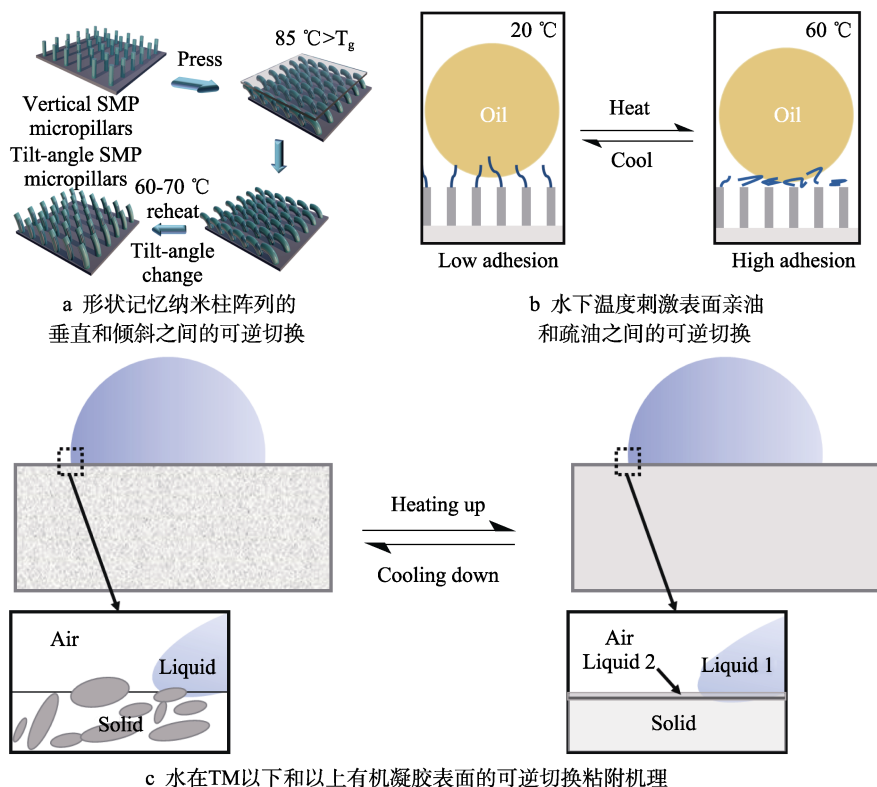


图5 热响应可逆切换表面

Fig.5 Reversible switching surface of thermal response: a) reversible switching between vertical and inclined shape memory nano column arrays; b) reversible switching between lipophilic and hydrophobic surfaces stimulated by underwater temperature; c) reversible switching adhesion mechanism of organic gel surfaces with water below and above T_g

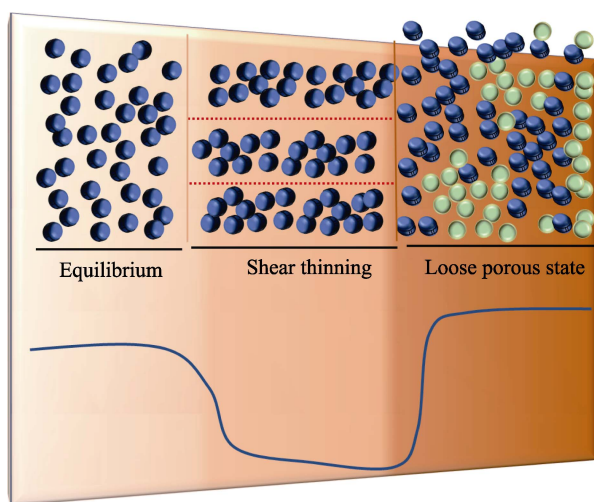


图6 剪切加强示意图

Fig.6 Schematic diagram of shear reinforcement

3 自更新动态表面-自抛光涂层

防污剂可以与聚合物结合,使其可控释放成为可能。为了实现这一目标,科研人员开发了可降解的防污聚合物,它可以形成自更新的表面来提高防污性能。具有可降解主链和可水解防污基团的降解防污聚合物可以实现防污剂的可控释放(见图7)。自更新动态表面可以根据周围微环境变化产生响应,发生

聚合物降解、脱落、杀菌剂控制释放等行为,不仅可以减少污损生物的附着,而且可以使附着污损脱附。自抛光共聚物(SPC),一般指具有可水解基团的丙烯酸共聚物,如丙烯酸硅酯或丙烯酸铜聚合物。由于侧链的水解和主链的降解,可使自抛光表面释放生物杀菌剂,被广泛用作海洋防污涂层^[56]。

三烷基硅基(甲基)丙烯酸酯共聚物具有稳定的水解速率和自抛光功能,其自抛光能力取决于硅基酯侧基的含量和水剪切力的大小。然而其主链不可降解,使表面更新受到了限制,因此对聚合物结构进行优化对提高其自抛光性能具有重要意义。为此,Bressy等^[57-58]采用可逆加成断裂链转移(RAFT)聚合法制备了二嵌段甲硅烷基共聚物,以提高SPC基涂层的防污性能。与传统自抛光涂层相比,这种具有明确微结构的二嵌段共聚物具有易于控制的侵蚀速率和强大的防污性能。他们还使用RAFT聚合来制造使用聚二甲基硅氧烷(PDMS)的嵌段甲硅烷基共聚物。随着PDMS链段的加入,表面润湿性发生变化,涂层可有效抵抗亲水性海洋细菌的粘附^[59]。

水凝胶具有三维网络结构,对防污剂具有高负载量、高保留率以及可调控的释放机制,对开发具有核定载药量和控释机制的防污涂层有重要意义。Sukhishvili等^[60]通过氢键作用构建了聚甲基丙烯酸(PMAA)和聚乙烯吡咯烷酮层层自组装,与乙二醇

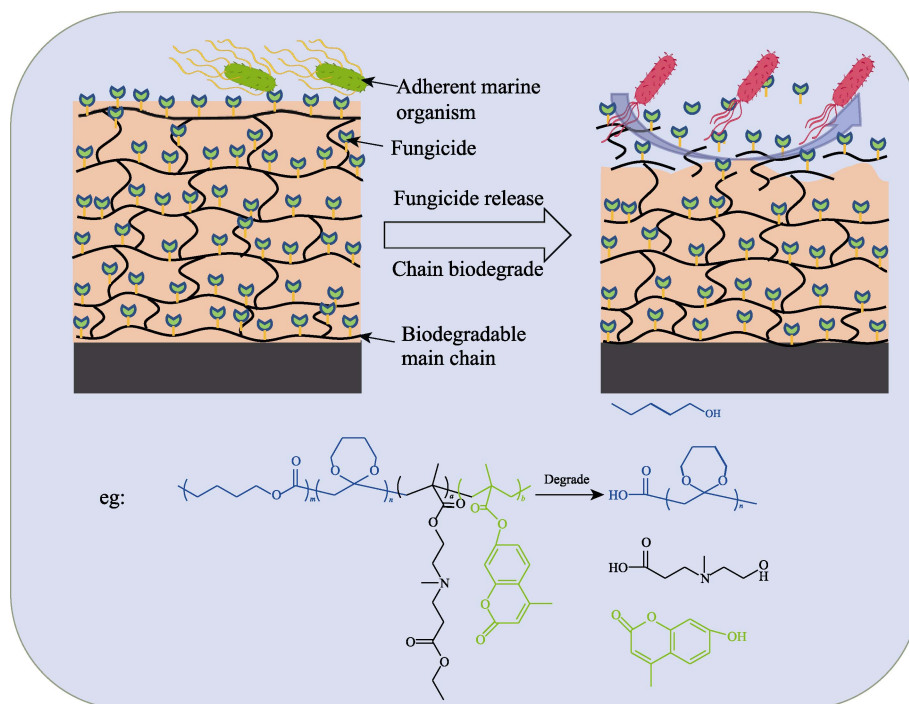


图 7 自更新表面降解机理

Fig.7 Self renewing surface degradation mechanism

和己二酸二酞肼交联固化形成三维结构的超薄水凝胶涂层, 除去聚乙烯吡咯烷酮, 在静电作用下实现对不同杀菌剂的高效负载。在酸性条件下, 交联固化的羧酸酰胺发生水解, 产生带正电的伯胺基团, 负载的带正电的杀菌剂通过静电斥力脱离水凝胶表面, 从而实现对杀菌剂的控制释放。该体系可以装载不同类型的杀菌剂, 具有广谱性, 但是杀菌剂的释放在污损生物附着的涂层表面且产生酸性环境之后, 被杀死细菌如果不能及时脱附, 防污效果将会受到影响。因此, 该控释机制配合低表面能的污损释放涂层体系, 将会解决上述问题。

Cado 等^[61]通过两步法将抗菌肽与透明质酸共价偶联, 利用功能化的壳聚糖和透明质酸通过层层自组装的方式, 构建了酶响应可降解的控释机制。细菌分泌的透明质酸酶分解聚合物中负载的抗菌肽和壳聚糖, 在酶的作用下实现抗菌剂的响应性释放, 从而激活防污涂层的杀菌功能。酶响应涂层具有灵敏度高、专一性强和效率高的优点, 在智能防污领域具有潜在的应用价值。但酶容易失活, 受温度、pH 和重金属离子等因素的影响较大, 还面临诸多挑战。

Ma 等^[62]通过 2-亚甲基-1,3-二恶烷 (MDO)、甲基丙烯酸三丁基甲硅烷基酯和甲基丙烯酸甲酯的自由基开环共聚, 创建了可降解的 SPC(MMA)。在海洋条件下, 此类聚合物会因主链断裂而劣化, 产生自我更新的动态表面, 并提高静态防污效果。

Xie 等^[63]将 MDO 与甲基丙烯酸三异丙基甲硅烷基酯 (TIPSM) 和双甲基丙烯酸三甲基甲硅烷基酯 (MATM2) 共聚。水解酯的空间位阻随着水解酯的

增长而降低, 而甲硅烷酯快速水解, 生成羧基组, 并产生高吸水性。该可降解自抛光共聚物对涂层的力学性能, 特别是海洋领域的防污效率的提高具有重要意义。

Dai 等^[64]通过巯基-烯反应和聚加成反应制备了生物源聚乳酸聚氨酯, 并将其与可水解的三异丙基硅基丙烯酸酯 (TSA) 侧基结合。这种聚合物具有很高的粘附强度, 通过改变其软段和 TSA 含量, 控制降解速率。用该聚合物和海洋细菌提取的环保防污剂 (丁烯内酯) 制备了一种环保型涂料。研究表明, 随着聚合物在海水中的降解, 丁烯内酯可以以控制的速率连续释放。海洋现场试验表明, 该涂层具有良好的防污能力。

SPC 尽管具有良好的防污效果, 然而抛光速率不稳定和水解产物与海水不兼容依然是 SPC 面临的挑战。设计可控降解速率的自抛光树脂和可生物降解树脂, 在未来具有很大的发展空间。因此, 自抛光防污涂料的研究任重道远。

4 结语

防污涂料常因机械损伤、老化、微生物附着等因素出现防污效果降低现象, 如何保证表面的完整性和功能性是防污涂料的最大难题。本文针对自修复防污涂层、可逆切换表面防污涂层和自更新动态表面防污涂层这 3 类环保智能防污涂料进行了总结, 回顾其制备工艺、刺激响应规律等最新研究进展。

基于目前的发展状况, 这些智能防污涂料在成本效益、易用性和大规模生产方面仍然存在挑战。大多

数提出的智能聚合物涂层仅表现出上述功能中的 1 种, 不具备通用性。因此, 需要进一步设计综合性智能防污涂料, 并开发新的表面改性和涂层技术, 成功地将实验室设计的智能涂层投入商业生产中, 推动智能防污研究向创新方向发展。

参考文献:

- [1] FITRIDGE I, DEMPSTER T, GUENTHER J, et al. The Impact and Control of Biofouling in Marine Aquaculture: A Review[J]. *Biofouling*, 2012, 28(7): 649-669.
- [2] CUI Yan, TEO S, LEONG W, et al. Searching for “Environmentally-Benign” Antifouling Biocides[J]. *International Journal of Molecular Sciences*, 2014, 15(6): 9255-9284.
- [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] SELIM M S, SHENASHEN M A, EL-SAFETY S A, et al. Recent Progress in Marine Foul-Release Polymeric Nanocomposite Coatings[J]. *Progress in Materials Science*, 2017, 87: 1-32.
- [5] KRISHNAN S, WEINMAN C J, OBER C K. Advances in Polymers for Anti-Biofouling Surfaces[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2008, 18(29): 3405.
- [6] LI Ling-xiao, LI Bu-cheng, DONG Jie, et al. Roles of Silanes and Silicones in Forming Superhydrophobic and Superoleophobic Materials[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2016, 4(36): 13677-13725.
- [7] DU Tao, MA Shuan-hong, PEI Xiao-wei, et al. Bio-Inspired Design and Fabrication of Micro/Nano-Brush Dual Structural Surfaces for Switchable Oil Adhesion and Antifouling[J]. *Small*, 2017, 13(4): 1602020.
- [8] KWON S H, LEE I, PARK H, et al. Decomposition Mechanisms of Self-Polishing Copolymers for Antifouling Coating Materials through First-Principles Approach[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2020, 138: 105406.
- [9] NI Xing-xing, GAO Yu-jie, ZHANG Xin-hai, et al. An Eco-Friendly Smart Self-Healing Coating with NIR and pH Dual-Responsive Superhydrophobic Properties Based on Biomimetic Stimuli-Responsive Mesoporous Polydopamine Microspheres[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 406: 126725-126738.
- [10] WEI Ting, TANG Zeng-chao, YU Qian, et al. Smart Antibacterial Surfaces with Switchable Bacteria-Killing and Bacteria-Releasing Capabilities[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, 9(43): 37511-37523.
- [11] ANDREEVA D V, SHCHUKIN D G. Smart Self-Repairing Protective Coatings[J]. *Materials Today*, 2008, 11(10): 24-30.
- [12] MAAN A M C, HOFMAN A H, DE VOS W M, et al. Recent Developments and Practical Feasibility of Polymer-Based Antifouling Coatings[J]. *Advanced Functional Materials*, 2020, 30(32): 2000936-2000965.
- [13] WANG De-hui, SUN Qiang-qiang, HOKKANEN M J, et al. Design of Robust Superhydrophobic Surfaces[J]. *Nature*, 2020, 582(7810): 55-59.
- [14] PENG Chao-yi, CHEN Zhu-yang, TIWARI M K. All-Organic Superhydrophobic Coatings with Mechanochemical Robustness and Liquid Impalement Resistance[J]. *Nature Materials*, 2018, 17(4): 355-360.
- [15] MA Jing-cheng, PORATH L E, HAQUE M F, et al. Ultra-Thin Self-Healing Vitrimers Coatings for Durable Hydrophobicity[J]. *Nature Communications*, 2021, 12(1): 1-10.
- [16] ZHANG Fan, JU Peng-fei, PAN Meng-qiu, et al. Self-Healing Mechanisms in Smart Protective Coatings: A Review[J]. *Corrosion Science*, 2018, 144: 74-88.
- [17] MCILROY D A, BLAISZIK B J, CARUSO M M, et al. Microencapsulation of a Reactive Liquid-Phase Amine for Self-Healing Epoxy Composites[J]. *Macromolecules*, 2010, 43(4): 1855-1859.
- [18] WANG Wei, XU Li-kun, LI Xiang-bo, et al. Self-Healing Mechanisms of Water Triggered Smart Coating in Seawater[J]. *J Mater Chem A*, 2014, 2(6): 1914-1921.
- [19] HUANG Yao, DENG Le-ping, JU Peng-fei, et al. Triple-Action Self-Healing Protective Coatings Based on Shape Memory Polymers Containing Dual-Function Microspheres[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2018, 10(27): 23369-23379.
- [20] HUANG Lei, LI Jun, YUAN Wei, et al. Near-Infrared Light Controlled Fast Self-Healing Protective Coating on Magnesium Alloy[J]. *Corrosion Science*, 2020, 163: 108257-108266.
- [21] BAI Jing, SHI Zi-xing. Dynamically Cross-Linked Elastomer Hybrids with Light-Induced Rapid and Efficient Self-Healing Ability and Reprogrammable Shape Memory Behavior[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, 9(32): 27213-27222.
- [22] YING Han-ze, ZHANG Yan-feng, CHENG Jian-jun. Dynamic Urea Bond for the Design of Reversible and Self-Healing Polymers[J]. *Nature Communications*, 2014, 5(1): 1-9.
- [23] GONZÁLEZ-GARCÍA Y, MOL J M C, MUSELLE T, et al. A Combined Mechanical, Microscopic and Local Electrochemical Evaluation of Self-Healing Properties of Shape-Memory Polyurethane Coatings[J]. *Electrochimica Acta*, 2011, 56(26): 9619-9626.
- [24] LIU Yan-hua, LIU Yu-peng, HU Hai-yuan, et al. Mechanically Induced Self-Healing Superhydrophobicity[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2015, 119(13): 7109-7114.
- [25] LI Wei, NI Xing-xing, ZHANG Xin-hai, et al. UV-NIR Dual-Responsive Nanocomposite Coatings with Healable,

- Superhydrophobic, and Contaminant-Resistant Properties[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2020, 12(42): 48101-48108.
- [26] HE Bao-luo, DU Yi-xuan, WANG Bi-wen, et al. Self-Healing Polydimethylsiloxane Antifouling Coatings Based on Zwitterionic Polyethylenimine-Functionalized Gallium Nanodroplets[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 427: 131019.
- [27] CHEN Kun-lin, GU Kun, QIANG Si-yu, et al. Environmental Stimuli-Responsive Self-Repairing Waterbased Superhydrophobic Coatings[J]. *RSC Advances*, 2017, 7(1): 543-550.
- [28] LEE Yu-jin, YOU E A, HA Y G. Facile One-Step Construction of Covalently Networked, Self-Healable, and Transparent Superhydrophobic Composite Films[J]. *Applied Surface Science*, 2018, 445: 368-375.
- [29] LV Tong, CHENG Zhong-jun, ZHANG En-shuang, et al. Self-Restoration of Superhydrophobicity on Shape Memory Polymer Arrays with both Crushed Microstructure and Damaged Surface Chemistry[J]. *Small*, 2017, 13(4): 1503402-1503409.
- [30] CONG Ying, CHEN Kun-lin, ZHOU Shu-xue, et al. Synthesis of pH and UV Dual-Responsive Microcapsules with High Loading Capacity and Their Application in Self-Healing Hydrophobic Coatings[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, 3(37): 19093-19099.
- [31] ESTEVES A C C, LUO Y, VAN DE PUT M W P, et al. Self-Replenishing Dual Structured Superhydrophobic Coatings Prepared by Drop-Casting of an All-in-one Dispersion[J]. *Advanced Functional Materials*, 2014, 24(7): 986-992.
- [32] MANNA U, LYNN D M. Restoration of Superhydrophobicity in Crushed Polymer Films by Treatment with Water: Self-Healing and Recovery of Damaged Topographic Features Aided by an Unlikely Source[J]. *Advanced Materials*, 2013, 25(36): 5104-5108.
- [33] ZHOU Hua, WANG Hong-xia, NIU Hai-tao, et al. Fluoroalkyl Silane Modified Silicone Rubber/Nanoparticle Composite: A Super Durable, Robust Superhydrophobic Fabric Coating[J]. *Advanced Materials*, 2012, 24(18): 2409-2412.
- [34] SHI Yun-hui, GAO Xiao-xiao, ZHANG Dian, et al. Synthesis and Thermal Properties of Modified Room Temperature Vulcanized (RTV) Silicone Rubber Using Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane (POSS) as a Cross Linking Agent[J]. *RSC Adv*, 2014, 4(78): 41453-41460.
- [35] LIU Yu-feng, SHI Yun-hui, ZHANG Dian, et al. Preparation and Thermal Degradation Behavior of Room Temperature Vulcanized Silicone Rubber-g-Polyhedral Oligomeric Silsesquioxanes[J]. *Polymer*, 2013, 54(22): 6140-6149.
- [36] HAO Xiang-ping, WANG Wen-hui, YANG Zhao-qing, et al. PH Responsive Antifouling and Antibacterial Multilayer Films with Self-Healing Performance[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 356: 130-141.
- [37] YE Zhan-peng, ZHANG Peng-sheng, ZHANG Jian-hua, et al. Novel Dual-Functional Coating with Underwater Self-Healing and Anti-Protein-Fouling Properties by Combining Two Kinds of Microcapsules and a Zwitterionic Copolymer[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2019, 127: 211-221.
- [38] WANG Zhan-hua, SCHERES L, XIA He-sheng, et al. Developments and Challenges in Self-Healing Antifouling Materials[J]. *Advanced Functional Materials*, 2020, 30(26): 1908098.
- [39] ZHANG You-hao, YUAN Li, GUAN Qing-bao, et al. Developing Self-Healable and Antibacterial Polyacrylate Coatings with High Mechanical Strength through Crosslinking by Multi-Amine Hyperbranched Polysiloxane via Dynamic Vinylogous Urethane[J]. *J Mater Chem A*, 2017, 5(32): 16889-16897.
- [40] ZHANG Hao, LIANG Yuan-zhen, WANG Peng, et al. Design of Slippery Organogel Layer with Room-Temperature Self-Healing Property for Marine Anti-Fouling Application[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2019, 132: 132-138.
- [41] YANG Wen-jing, TAO Xi, ZHAO Ting-ting, et al. Antifouling and Antibacterial Hydrogel Coatings with Self-Healing Properties Based on a Dynamic Disulfide Exchange Reaction[J]. *Polymer Chemistry*, 2015, 6(39): 7027-7035.
- [42] WANG Hong-bo, LI Hao-fei, WU Yuan-hao, et al. A High Strength, Anti-Fouling, Self-Healable, and Thermoplastic Supramolecular Polymer Hydrogel with Low Fibrotic Response[J]. *Science China Technological Sciences*, 2019, 62(4): 569-577.
- [43] LI Chang, LI Ming, NI Zhong-shi, et al. Stimuli-Responsive Surfaces for Switchable Wettability and Adhesion[J]. *Journal of the Royal Society, Interface*, 2021, 18(179): 20210162.
- [44] CHEN Hong, YANG Jin-tao, XIAO Sheng-wei, et al. Salt-Responsive Polyzwitterionic Materials for Surface Regeneration between Switchable Fouling and Antifouling Properties[J]. *Acta Biomaterialia*, 2016, 40: 62-69.
- [45] CHENG Zhong-jun, LAI Hua, DU Ying, et al. PH-Induced Reversible Wetting Transition between the Underwater Superoleophilicity and Superoleophobicity[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2014, 6(1): 636-641.
- [46] CHENG Qun-feng, LI Ming-zhu, YANG Fu, et al. An Underwater PH-Responsive Superoleophobic Surface with Reversibly Switchable Oil-Adhesion[J]. *Soft Matter*, 2012, 8(25): 6740-6743.
- [47] XU Gang, NEOH K G, KANG En-tang, et al. Switchable Antimicrobial and Antifouling Coatings from Tannic Acid-Scaffolded Binary Polymer Brushes[J]. *ACS Sustainable*

- Chemistry & Engineering, 2020, 8(6): 2586-2595.
- [48] LIU Hong-liang, ZHANG Xi-qi, WANG Shu-tao, et al. Underwater Thermoresponsive Surface with Switchable Oil-Wettability between Superoleophobicity and Superoleophilicity[J]. Small, 2015, 11(27): 3338-3342.
- [49] WANG Rui-xiao, WANG Ming-chao, WANG Chun, et al. Thermally Driven Interfacial Switch between Adhesion and Antiadhesion on Gas Bubbles in Aqueous Media[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2019, 11(40): 37365-37370.
- [50] CHEN Li, LIU Ming-jie, LIN Ling, et al. Thermal-Responsive Hydrogel Surface: Tunable Wettability and Adhesion to Oil at the Water/Solid Interface[J]. Soft Matter, 2010, 6(12): 2708-2712.
- [51] YAO Xi, JU Jie, YANG Shuai, et al. Temperature-Driven Switching of Water Adhesion on Organogel Surface[J]. Advanced Materials, 2014, 26(12): 1895-1900.
- [52] FENG Rui, XU Chen, SONG Fei, et al. A Bioinspired Slippery Surface with Stable Lubricant Impregnation for Efficient Water Harvesting[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2020, 12(10): 12373-12381.
- [53] LI Jun-sheng, UEDA E, PAULSEN D, et al. Slippery Lubricant-Infused Surfaces: Properties and Emerging Applications[J]. Advanced Functional Materials, 2019, 29(4): 1802317-1802329.
- [54] VILLEGAS M, ZHANG Yu-xi, ABU JARAD N, et al. Liquid-Infused Surfaces: A Review of Theory, Design, and Applications[J]. ACS Nano, 2019, 13(8): 8517-8536.
- [55] YAO Xi, HU Yu-hang, GRINTHAL A, et al. Adaptive Fluid-Infused Porous Films with Tunable Transparency and Wettability[J]. Nature Materials, 2013, 12(6): 529-534.
- [56] ZHANG Jian-bin, LIU Yi-zhe, WANG Xing-wei, et al. Self-Polishing Emulsion Platforms: Eco-Friendly Surface Engineering of Coatings Toward Water Borne Marine Antifouling[J]. Progress in Organic Coatings, 2020, 149: 105944-105945.
- [57] NGUYEN M N, BRESSY C, MARGAILLAN A. Synthesis of Novel Random and Block Copolymers of Tert-Butyldimethylsilyl Methacrylate and Methyl Methacrylate by RAFT Polymerization[J]. Polymer, 2009, 50(14): 3086-3094.
- [58] LEJARS M, MARGAILLAN A, BRESSY C. Synthesis and Characterization of Diblock and Statistical Copolymers Based on Hydrolyzable Siloxy Silylester Methacrylate Monomers[J]. Polymer Chemistry, 2014, 5(6): 2109-2117.
- [59] DUONG T H, BRIAND J F, MARGAILLAN A, et al. Polysiloxane-Based Block Copolymers with Marine Bacterial Anti-Adhesion Properties[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2015, 7(28): 15578-15586.
- [60] PAVLUKHINA S, LU Yi-ming, PATIMETHA A, et al. Polymer Multilayers with pH-Triggered Release of Antibacterial Agents[J]. Biomacromolecules, 2010, 11(12): 3448-3456.
- [61] CADO G, ASLAM R, SÉON L, et al. Self-Defensive Biomaterial Coating Against Bacteria and Yeasts: Polysaccharide Multilayer Film with Embedded Antimicrobial Peptide[J]. Advanced Functional Materials, 2013, 23(38): 4801-4809.
- [62] ZHOU Xi, XIE Qing-yi, MA Chun-feng, 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.
- [63] XIE Qing-yi, MA Chun-feng, ZHANG Guang-zhao, et al. Poly(ester)-Poly(silyl methacrylate) Copolymers: Synthesis and Hydrolytic Degradation Kinetics[J]. Polymer Chemistry, 2018, 9(12): 1448-1454.
- [64] DAI Guo-xiong, XIE Qing-yi, CHEN Shan-shan, et al. Biodegradable Poly(ester)-Poly(methyl methacrylate) Copolymer for Marine Anti-Biofouling[J]. Progress in Organic Coatings, 2018, 124: 55-60.

责任编辑：刘世忠