

## 仿生防污材料的研究进展

张金伟, 郑纪勇, 王 利, 许凤玲, 孙智勇, 蔺存国

海洋腐蚀与防护重点实验室, 中国船舶重工集团公司第七二五研究所, 山东 青岛 266101)

**摘 要:** 船舶表面的生物污损会带来极大的危害, 如何防除生物污损已成为一个世界难题。尽管氧化亚铜等有毒防污剂可以有效防止海生物的附着污损, 但这类防污剂对非目标生物也具有负面作用, 可能带来严重的生态问题。随着国际社会对有毒防污剂和海洋环境的日益关注, 发展环境友好型防污材料已势在必行。人们经常观察到自然界许多生物并没有被其它生物种类寄生聚居, 这是因为在自然界中生物自身存在着各不相同但极为有效的防污机制, 包括化学性质、物理性质、机械清理、生活习性, 以及各种防污机制的组合等, 这为研制环境友好型仿生防污材料提供了依据。综述海洋环境中仿生防污材料的研究进展, 重点介绍了基于生物防污剂、表面微结构、水凝胶、抗蛋白吸附等特性进行防污的仿生材料研究, 并阐述了我国在该领域已经取得的重要技术突破和主要技术成果, 展望了仿生防污技术的发展趋势。

**关键词:** 生物污损; 仿生防污材料; 生物防污剂; 水凝胶; 抗蛋白吸附

中图分类号: O647.4 Q811.7 文献标识码: A 文章编号: 1674-3962(2014)02-0086-09

## Progress and Prospect of Antifouling Materials Based on Biomimetic Technology

ZHANG Jinwei, ZHENG Jiyong, WANG Li, XU Fengling, SUN Zhiyong, LIN Cunguo  
(State Key Laboratory for Marine Corrosion and Protection, Luoyang Ship  
Material Research Institute, Qingdao 266101, China)

**Abstract:** Biofouling on the surfaces of ship hulls can bring about some unwanted and detrimental consequences, and it has been recognized as a widespread problem. Toxic compounds, such as copper-based antifoulant, can prevent the happening of biological fouling, but they have negative impacts on non-target organisms and lead to detrimental ecological effects, thus it is necessary to develop new eco-friendly fouling-resistant materials. It is often observed that many plants and animals don't experience biological fouling. Their antifouling methods usually come from chemical, physical, mechanical, antifouling mechanisms mainly based on natural antifouling agents, surface microstructure, hydrogel, protein-resistance. The progress of biomimetic antifouling materials with natural antifoulants and various surface features, such as microtopography, hydrogel and protein-resistance, are introduced. Additionally, some significant research results on biomimetic antifouling materials in china are also presented, and the development trend of this field in the future is prospected.

**Key words:** biofouling; biomimetic antifouling materials; natural antifoulants; hydrogel; resistance to protein adsorption

### 1 海洋生物污损及其防除技术发展

海洋生物污损是指海水环境中污损海生物在结构物表面的聚集和附着, 以及由其带来的不良影响<sup>[1]</sup>。生物

污损一旦发生, 将会对海洋船舶等造成非常严重的影响:

- ①增加航行阻力, 降低航行速度, 增加燃油消耗。研究表明<sup>[2]</sup>, 发生严重污损的情况下, 船舶航行阻力会增加 80%、航速降低 11%, 若维持其航行速度, 轴功率需要增加 86%; 即使硅藻等附着造成的轻微污损, 航行阻力也会增加 11%~20%, 轴功率需要增加 11%~21%。
- ②影响船舶的使用性能, 如阻塞管道、干扰声纳信号、造成材料结构损坏等。如未采取防污措施的声呐导流罩在海生物污损 3 个月后, 其透声率会下降 40% (低频段)~75% (高频段)<sup>[3]</sup>。
- ③增加维护修理费用, 带来巨大

收稿日期: 2014-02-08

基金项目: 科技部 973 计划项目 (2014CB643305)

第一作者: 张金伟, 男, 1978 年生, 高级工程师

通讯作者: 蔺存国, 男, 1973 年生, 研究员, Email: Lincg@sunrui.net

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.2014.02.03

分享到:

1/10

下载

1 下载

经济损失。如美国 DDG-51 型驱逐舰每年污损防除费用为 5 600 万美元，海军污损防护总费用约 1.8 ~ 2.6 亿 \$ / a<sup>[4]</sup>。④增加温室气体排放，引起生物入侵等。因此，采取有效措施防止海洋生物污损极为重要。

早在两千多年前的木船时代，就已经有使用铅板等来保护船底的记录。18 世纪初，随着船体材料由木质变成铁质，以铜氧化物、砷氧化物和汞氧化物等为防污剂的防污涂料就广泛应用于海洋船舶，但防污有效期比较短。到 20 世纪 50 年代，随着含三丁基有机锡 (TBT) 广谱防污涂料的出现，涂料的防污有效期达到了 5 年以上，但有机锡防污剂对非目标生物具有较高毒性，且很难分解，能经过贝类和鱼类进入人类食物链，直接危害人体健康<sup>[5]</sup>。《控制船舶有害防污底系统国际公约》已完全禁止有机锡防污剂的使用。DDT 等有毒防污物质也被《关于持久性有机污染物的斯德哥尔摩公约》禁止使用。现阶段防污涂料以含铜防污剂 (如氧化亚铜、硫氰酸亚铜等) 的无锡自抛光防污涂料 (TF-SPC) 为主，尽管 TF-SPC 的主防污剂氧化亚铜的毒性较有机锡小，但由铜离子累积效应导致的海洋污染日益被国际社会重视<sup>[6-7]</sup>，含铜防污剂也面临着被限制使用，甚至可能被禁用的问题，迫切需要开展新型环保防污材料的研究。

人们经常观察到许多海洋生物 (如鲨鱼、海豚、海星、海绵和珊瑚等) 并没有被其它生物种类寄生聚居，这是因为在自然界中生物自身存在着各不相同但极为有效的防污机制，包括化学性质 (防污活性分子、生物酶、表皮黏液、双电性等)、物理性质 (微观结构、表面能等)、机械清理、生活习性 (蜕皮、跃出水面、海淡水迴游等)，以及各种防污性质的协同使用等<sup>[8]</sup>，这为仿生防污材料的研究提供了依据。目前，仿生防污材料的研究和开发主要集中于两种思路：一是寻找并利用合适的生物防污剂，在不破坏环境的前提下防止生物附着；二是通过设计特殊的表面和本体材料特性来模仿具有防污功能的生物特征，使污损海生物在材料表面的附着力尽可能降到最低，从而使之不易附着或附着不牢，最终达到防止海洋生物污损的目的。

## 2 生物防污剂

生物防污剂是指生物体基于化学防御和自身净化的化学生态作用而表现出抗污损活性的天然产物<sup>[9]</sup>，主要是生物体的次级代谢产物、蛋白酶等具有一定活性和功能的物质成分。

目前已报道的抗污损活性天然产物主要源于海洋微生物与海藻，海洋无脊椎动物 (珊瑚与海绵)，还有部分抗污天然产物源于陆地生物。

海洋微生物及其形成的生物膜在海洋生物污损的形

成与清除中发挥非常重要的作用，尽管大部分的微生物粘膜对污损生物的附着起到促进的作用，但也有少部分具有抑制附着的效果。如海星<sup>[10]</sup>、海绵<sup>[11]</sup>、网纹藤壶<sup>[12]</sup> 等的体表共生微生物群落或相关菌膜都有明显的防附着功效。微生物生长速度快且容易大规模培养，能够快速量产防污活性物质，自身也可以直接作防污剂添加到涂料中，是生物防污剂的重要来源。目前已经从海洋微生物中获得大概 20 多个抗生物污损天然产物，分别有脂肪酸类、异丁烯内酯类、环二肽类、二羟基苯酸大环内酯类等<sup>[9]</sup>。中船重工七二五所从船舶底部分离鉴定得到数百株细菌，筛选得到了具有明显防污作用的菌株<sup>[13]</sup>，获得了其代谢产物丝氨酸蛋白酶 (图 1)，该防污蛋白酶对藤壶幼虫、贻贝幼虫附着有良好的抑制效果<sup>[14]</sup>。除此之外，本课题组利用酶工程技术对丝氨酸蛋白酶进行了人工模拟合成，突破了天然蛋白酶产量低、提取难、不易获得的缺点，并对蛋白酶进行了化学改性，提高了其防污性能、稳定性和广谱性。

图 1 防污蛋白酶对细菌附着的影响  
Fig. 1 Effect of antifouling protease on bacterial adhesion

海洋藻类，无脊椎动物和陆地植物也是生物防污剂的重要来源。红藻分离的卤代呋喃酮化合物具有很强抗金星幼虫附着活性<sup>[15]</sup>；绿藻提取的萜类次级代谢产物对海洋细菌和微藻具有防污作用<sup>[16]</sup>；大叶藻中分离的 p

-肉桂酸硫酸酯能有效地抑制海洋细菌和纹藤壶附着<sup>[17]</sup>；圈扇藻中提取的间苯三酚类化合物也具有明显的抗菌效果<sup>[18]</sup>；海绵中提取的吡喃、甾体硫酸盐、嘌呤碱、酰胺及呋喃萜类次级代谢物，均具有一定的防污作用<sup>[19]</sup>；珊瑚中分离获得的二萜类物质和开环甾族化合物具有抑制纹藤壶幼虫附着的作用<sup>[20]</sup>；陆生植物特别是中药材中分离提取的丹皮酚、五倍子鞣质、千金子甾醇、齐墩果酸、香豆素内酯等也具有明显防污效果。中船重工七二五所从孔石莼分离得到的神经酰胺类化合物，作为信号分子具有诱导细胞凋亡的作用，对海洋污损生物的附着具有显著抑制作用；从中药材中获取的丹皮酚及其改性产物对硅藻、石莼孢子和藤壶幼虫等污损

海生物的有效抑制浓度达  $1 \mu\text{g}/\text{ml}$ , 防污活性远高于铜离子 (图 2)。

图 2 丹皮酚的防污活性  
Fig. 2 Antifouling activity of paeonol

已有的研究表明<sup>[9]</sup>, 特定靶向的生物防污剂一般是无毒的, 这类化合物作用于各种离子通道, 群体感应系统, 粘液分泌/释放或控制生物幼虫附着变态的特定酶等。而非特定靶向的生物防污剂可能会有一定的毒性, 它们的防污活性一般是通过影响光合作用、应激反应、基因毒性损伤、抑制免疫蛋白的表达、神经传递、生物膜的形成和粘液分泌/释放来实现的。但由于参与调控幼虫附着变态过程的关键靶点还不明确, 大多数生物防污剂的防污机理目前尚不明确。随着新技术的发展, 基于焦磷酸测序的转录组分析和基因差异显示技术等手段将可以大批量用于筛选调控生物附着变态过程的基因和通路, 生物防污剂的防污机理研究在不久的将来会实现重大突破。

生物防污剂在工程化应用之前, 还需要解决以下两个方面的问题: ①防污剂的环保性能评价。评估其对于哺乳动物的毒理 (包括通过各种途径接触药物的影响; 刺激性、腐蚀性、致突变性、致癌性、致畸性、致敏性, 以及对生育的影响等; 有的还需要研究其神经毒性)、对于环境的毒理 (包括对水生生物的作用、生物体内富集率和在环境中的药物转化和去向等)<sup>[9]</sup>。②生物防污剂与涂料树脂的匹配性。防污剂只有添加到涂料中才能得到应用, 这就必须使生物防污剂与涂料树脂具有相容性, 同时可从涂料中缓慢释放, 既不能太快造成浪费, 又必须保证高于其最低有效浓度。中船重工七二五所基于丹皮酚曼尼希碱生物防污剂, 结合微管包埋、壳聚糖控释等技术手段研制了新型生物防污涂料。实海挂板结果表明, 该涂料的防污效果可达 3 年以上期效。

### 3 不含防污剂的仿生防污材料

#### 3.1 微结构仿生防污材料

从陆生植物的叶面到海洋软体动物的甲壳以及大型

海洋哺乳动物鲨鱼和海豚的表皮, 都有着复杂的表面形貌结构, 这些生物表面的形貌结构具有阻止生物附着或者使它们更容易释放的作用。

在美国海军研究室的资助下, Brennan 等<sup>[21-23]</sup>开展了大量鲨鱼皮仿生微结构防污材料的研究, 其利用刻蚀翻模的方法研制的 Sharklet AF<sup>TM</sup> 微结构材料可以有效地防止藻类、藤壶等污损海生物的附着, 使其附着率降低 85% 左右。由欧盟资助, 12 个国家 31 个研究单位共同参与的 AMBIO 项目对微/纳米防污结构进行了研究<sup>[24]</sup>, 如基于多壁碳纳米管、海泡石构建纳米微结构、基于氟硅共聚材料通过微相分离制备微结构等, 实验表明这些微/纳米结构能够防止藻类和藤壶的附着。Zheng 等<sup>[25]</sup>利用刻蚀翻模制备的仿海星表皮微结构不仅能够大幅减少硅藻的静态附着数量, 还能有效减小其附着力。Scar-

dino 认为微结构的防污机制与生物附着的“接触点”有关<sup>[26, 27]</sup>, 污损生物能否形成有效附着取决于被附着面能否提供足够的接触点, 微结构和附着生物尺寸的比例关系会影响接触点的多少。接触点理论能够较好的解释体型较大的污损生物 (苔藓虫等) 的附着, 对于运动型污损微生物 (石莼孢子等) 的附着则不太合适。Long 等<sup>[23, 28]</sup>则构建了 ERI 模型, 并发现  $ERI_{II}$  如式 (1) 所表达, 与石莼孢子附着之间存在较好的对应关系, 若再添加一个参数  $Re$  (Organism's Reynold's Number), 则 ERI 模型也能较好的预测海洋细菌的附着。在接触点理论和 ERI 模型的基础上, Decker 等<sup>[29]</sup>提出了 SEA 模型, 能够较好的预测细菌、石莼孢子、硅藻和藤壶幼虫在一些特定微结构上的附着。对于复杂微结构的设计, 中船重工七二五所在大量实验数据的基础上构建了 TPW 模型, 用式 (2) 表达, 该模型能够较好的预测复杂微结构对硅藻、石莼孢子附着的影响 (图 3)。

$$ERI_{II} = \frac{r \times n}{(1 - \varphi_s)} \quad (1)$$

$$TPW = k \times \frac{(T \times P)}{W} \quad (2)$$

图 3 TPW 对硅藻附着的影响

Fig. 3 Effect of TPW on diatom attachment

式中,  $r$  是 Wenzel 粗糙因子;  $1(-\varphi_s)$  是特征上表面的面积分数(特征间凹陷的表面积和突出平面的面积之比);  $n$  是孢子运动的自由度(或者 2);  $P$  是最小重复单元的投影面积;  $T$  是微结构表面顶端面积;  $W$  是微结构侧壁面积;  $k$  是修正因子, 表征间距与污损生物尺寸间关系的系数。

微结构防污材料的制备方法很多, 如刻蚀翻模<sup>[21]</sup>、微压印或微塑铸<sup>[30]</sup>、溶胶-凝胶、气相沉积(图4)<sup>[31]</sup>、电纺、微相分离和分子自组装等。对于船体表面的大面积涂装, 微相分离和分子自组装的制备方法更具有实用价值。一般来说, 嵌段共聚高分子材料由两种或多种不同性质的单体段聚合而成, 当单体之间不相容时, 它们倾向于发生相分离, 但由于不同单体之间有化学键相连, 不可能形成通常意义上的宏观相变, 而只能形成纳

米到微米尺度的相区, 这种相分离通常称为微相分离, 不同相区所形成的结构称为微相分离结构<sup>[32]</sup>。将互不相容的高度分支含氟聚合物和线性聚乙烯乙二醇混合在一起, 可产生一种具有微相分离结构的涂层材料, 减少海洋生物如藤壶等的附着。PDMS-聚氨酯共聚物涂层体系在成膜过程中, 也可微相分离形成一系列具有纳米结构的表面, 可有助于微生物的脱附<sup>[33]</sup>。中船重工七二五所利用化学自组装的方法制备了具有仿海星表皮、贻贝壳结构的微形貌材料(图5)。室内防污评价结果显示, 通过控制微结构的形貌特征可以获得防污性能优异的防污材料, 相对于刻蚀、溶胶-凝胶等微结构的构建方法, 化学自组装方法具有控制简单、易于进行大面积施工等优点。

图4 气相沉积制备的防污微结构

Fig. 4 Antifouling microstructure prepared by vapor deposition method

需要指出的是: ①由于不同的污损生物对选择性拒绝的形貌特征尺寸也不尽相同<sup>[26]</sup>, 所以有必要在形貌特征设计时考虑多级结构特征, 这在 TPW 模型建立的过程中也得到了验证; ②微结构空隙中所封闭的气体对于其防污具有重要的作用<sup>[29]</sup>, 但在长期海水浸泡过程中, 气体能否稳定存在目前还没有定论; ③微结构防污

材料不可避免的要遭受少量污损生物的附着, 这可能影响其微观形貌, 最终导致防污失效。目前中船重工七二五所正在尝试采用外场诱导组装的技术手段构建表面更新的微结构防污材料, 并将结构特征和材料表面或者本体的物理化学特性相结合, 构建多特性参数的防污微形貌材料, 有望解决微结构材料防污性能的长效性问题。

图5 化学自组装制备的防污微结构

Fig. 5 Antifouling microstructures prepared by chemical self-assembly method

### 3.2 水凝胶仿生防污材料

大型哺乳动物鲨鱼等的表皮除存在微米级的表皮微细结构外, 其表皮还能够分泌出特殊的黏液, 在其皮肤表面形成一种粘液层, 该粘液层不利于海生物的附着生长。聚乙二醇(PEG)、聚乙烯醇、聚丙烯酰胺等水凝胶材料与海洋动物表皮的粘液具有很大的相似性, 非常适合用来模仿研究水凝胶仿生防污材料。如聚乙烯醇凝胶可以抑制藤壶幼虫的附着<sup>[34]</sup>, 聚乙二醇凝胶对藤壶幼虫、石莴孢子、硅藻与海洋细菌具有较好的防污作用<sup>[35]</sup>。

水凝胶仿生防污材料的制备方法主要有两种: 一是通过化学接枝等方法将凝胶分子固定在材料表面, 利用对材料表面的修饰形成水凝胶; 二是将凝胶聚合物添加到涂料树脂中, 通过凝胶聚合物的溶/渗出在材料表面形成水凝胶。

目前, 该技术在使用方面已经获得了一定的突破。

HEMPEL 公司率先推出了基于水凝胶技术的有机硅防污涂料 HEMPASIL X3, 凝胶聚合物通过缓慢分离释放, 在涂层表面与海水作用形成凝胶, 能够大幅提高涂料抗水藻和粘泥污损的性能。中船重工七二五所通过对聚丙烯酰胺进行化学改性, 并与有机硅树脂相结合制备了聚丙烯酰胺功能性仿生防污材料<sup>[36-38]</sup>。该材料在海水的浸泡下, 能够在涂层表面形成聚丙烯酰胺微凝胶, 随着聚丙烯酰胺微凝胶在水环境介质作用下的不断流失和材料内部聚丙烯酰胺的不断迁移溶出, 实现了对鲨鱼表皮粘液分泌行为的模仿 (图 6)。防污评价结果显示, 相对于低表面能有有机硅材料, 该材料对硅藻附着的抑制率提高了 55%, 贻贝足丝的附着数量减少了 50% 以上。

尽管水凝胶防污材料的防污机理目前尚不明确, 但相关的研究结果已经初步显示, 凝胶聚合物在疏水材料

表面可以形成微凝胶<sup>[37]</sup>, 亲水的凝胶和疏水的本体可能形成亲疏水交替分布的两亲性表面, 这种两亲性材料表面不宜于污损海生物的附着<sup>[39]</sup>。国际涂料公司 (P) 的 Intersleek 900 涂料, 是基于氟聚合物的防污材料, 其重要特征之一就是在非极性表面引入极性基团形成两亲性表面 (amphiphilic), 使表面同时具有亲水和疏水的性质, 对于亲水吸附或疏水吸附的海生物, 均能够减少生物吸附的化学作用力和静电作用力, 从而实现防污。2013 年推出的 Intersleek 1100SR 涂料在保留涂层疏水部分的同时调整涂层表面使之变得更加亲水, 提高了对生物膜 (marine slime or biofilms) 的防污性能。除此之外, 材料表面水凝胶的溶解流失与再生可能会形成一个动态不稳定表面, 这种不稳定表面也使得污损海生物难以附着。

图 6 聚丙烯酰胺功能性仿生防污材料示意图

Fig. 6 The schematic diagram of polyacrylamide-based biomimetic antifouling material

### 3.3 抗蛋白吸附防污材料

污损海生物在材料表面的附着是以蛋白的吸附开始的, 其首先分泌一种以蛋白和多糖为主要成分的黏液<sup>[40]</sup>。该黏液在材料表面上浸润、分散并吸附, 然后蛋白通过化学键合、静电作用等方式进行固化粘附, 最终形成附着。因此, 针对污损海生物初始附着过程中的蛋白吸附问题, 研究抗蛋白吸附防污材料对开发新型的海洋防污涂料具有重要意义。

目前, 对材料表面进行抗蛋白修饰的方法有很多种, 如改善表面的亲水性能、使表面带负电荷、表面接枝两性离子聚合物、种植内皮细胞以及表面肝素化等。其中, 乙二醇聚合物和双离子性高分子是目前研究最广泛的抗蛋白吸附材料。

通常的修饰方法是在材料表面固定聚乙二醇, 使其形成一层亲水、无毒性的高分子层, 当蛋白质接近 PEG 高分子层时, 由于高分子链段受蛋白质分子挤压, 会形成一个分子间排斥力, 这个立体排斥力是 PEG 抗蛋白吸附的关键。由于 PEG 分子在结构上是属于聚醚类, 自身容易被氧化, 同时在高于 35°C 时会失去抗蛋白吸附的效果, 这限制了 PEG 的应用<sup>[41]</sup>。仿生物细胞膜结构的双离子性高分子对蛋白质也具有优异的抗吸附能

力<sup>[42-45]</sup>, 如磷酸胆碱及其衍生物 2-methacryloyloxyethylphosphorylcholine (MPC), 甜菜碱的衍生物 sulfobetaine (SBMA)、carboxybetaine (CBMA) 等。分子模拟的实验结果显示<sup>[46-49]</sup>, 紧靠自组装膜形成的水化层是这类材料具有防污性能的关键因素, 该水化层是溶液中的粒子 (包括蛋白质分子) 与自组装膜相接触时所克服的最主要的物理障碍 (图 7)。双离子特性自组装膜在氢键、静电力的共同作用下, 可以形成空间笼状水分子网结构对水分子具有更强的束缚作用并有效降低水分子的可运动性, 形成的稳定水化层使得自组装膜具有更强的阻碍

图 7 两种聚合物膜的结构及表面水分子分布示意图。(a) PDMS, (b) SBMA, 其中结合水以圆点代表, 体相自由水用虚线表示

Fig. 7 Illustration of chain hydration and chain flexibility of PDMS (a) and SBMA (b). Bounded water represented with dots, and free water represented with dashed line