

参赛学生姓名： 李佳逸

中学： 北京师范大学附属实验中学

省份： 北京市

国家/地区： 中国

指导老师姓名： 孔婀娜、陈守刚

指导老师单位： 北京师范大学附属实验中学、
中国海洋大学

论文题目： 掺杂防污剂的互穿双网络弹性体的可控制备
及海洋杀菌防污性能研究

摘要

海洋生物污损不仅增加船舶及海洋设施的能耗与维护成本，还会加速材料腐蚀，因此开发兼具优异力学性能与高效防污性能的新型材料具有重要意义。目前，防污剂的引入虽能赋予材料主动杀菌防污能力，但往往以牺牲基体力学性能为代价，如何在保证防污效果的同时维持材料的强度与耐久性，仍是该领域亟待解决的关键问题。

本研究以兼具良好力学性能与防污性能的 PDMS/PMA 互穿双网络弹性体 (IDNE) 为基体，构建了无机-有机协同的抗菌防污弹性体材料。研究首先引入 $\text{Cu}_2\text{O}@\text{Ag}$ 复合材料作为无机防污剂，通过铜、银离子的缓释实现持续杀菌，同时利用无机粒子在聚合物基体中产生的物理缠绕效应，提升材料的韧性与耐疲劳性能。在此基础上，进一步对比了喜树碱与辣椒素两种有机防污剂对含 $\text{Cu}_2\text{O}@\text{Ag}$ 材料的改性效果，综合抗菌防污性能与力学表现，确定喜树碱为更优选择。

本研究实现了防污杀菌性能与力学稳定性的协同优化，突破了传统防污材料的功能化改性与其力学性能难以兼得的局限，为海洋防污材料的可控制备提供了新思路。

关键词：海洋防污材料、弹性体、 $\text{Cu}_2\text{O}@\text{Ag}$ 、喜树碱

目 录

第一章 绪论	1
1.1 研究背景	1
1.3 海洋生物污损的危害	2
1.4 海洋防污材料的研究进展	3
1.5 防污剂的使用	3
1.5.1 无机防污剂 Cu_2O 复合材料	4
1.5.2 有机防污剂 喜树碱、辣椒素	4
第二章 实验方法	5
2.1 实验材料	5
2.2 实验仪器	5
2.3 分析测试方法	6
2.3.1 材料涂层表征	6
2.3.2 不同体系的防污抗菌性能测试	6
2.3.3 力学测试	7
2.4 实验步骤	8
2.4.1 掺杂防污剂的聚二甲基硅氧烷 (PDMS) 单网络弹性体的制备	8
2.4.2 互穿双网络弹性体 (IDNE) 的制备	9
2.4.3 $\text{Cu}_2\text{O}@\text{Ag}$ 复合材料的制备	10
第三章 结果与讨论	11
3.1 IDNE 双网络弹性体制备及优化	11
3.2 IDNE 双网络弹性体的材料表征	20
3.3 IDNE 双网络弹性体的力学性能	21
3.4 IDNE 双网络弹性体的防污性能	24
第四章 结论与展望	29
参考文献	31
致 谢	34

第一章 绪论

1.1 研究背景

海洋生物污损（Marine biofouling）是指海洋微生物、动植物在浸海设施表面附着、生长的现象。对于各类水下设施，包括大型远洋货轮以及龙骨帆船和ILCA级小帆船等，船体表面的生物污损会显著增加流体动力学阻力，导致航行速度降低、燃料消耗加剧。此外，传统的防污涂料通常依赖于释放重金属或高毒性杀生物剂，这不仅会对非靶标海洋生物造成致命打击，还可能加剧近海富营养化等严重生态环境问题。因此，通过化学创新，开发一种兼具优异力学性能和高效防污性能于一体的新型防污材料至关重要。

1.2 海洋生物污损概述

海洋生物污损的形成是一个多物种参与、时间尺度跨越数量级的连续演替过程，其发生机制因海域环境的复杂性而存在一定差异。目前国内外较为认可的污损形成过程如图1所示^[5,8]。

第一阶段：分子基膜的形成

材料表面浸入天然海水后，数秒至数分钟内即可迅速吸附水体中的蛋白质、多糖、糖蛋白等溶解性有机质及部分无机组分，通过物理吸附形成一层纳米级“分子基膜”，改变材料表面的润湿性与表面自由能，为微生物黏附提供初始理化条件。

第二阶段：微生物生物膜的形成

浸海数小时至数天后，细菌、硅藻等借助基膜提供的营养条件迅速黏附增殖，形成生物膜。此阶段微生物主要通过范德华力等弱非共价作用与基体结合，黏附具有可逆性。随菌群成熟，生物膜可扩展至数米范围^[9]。

第三阶段：微型污损生物的定殖

成熟生物膜为原生动物、真菌孢子等微型生物提供营养与栖息条件，并诱导大型藻类孢子附着萌发，促进宏观黏液层形成，为大型污损生物的定殖奠定基础。

第四阶段：大型污损生物的附着与群落建成

大型污损生物包括大型藻类、刺胞动物、软体动物、藤壶以及苔藓动物等开始在基膜和生物膜的支持下附着、繁殖、生长。

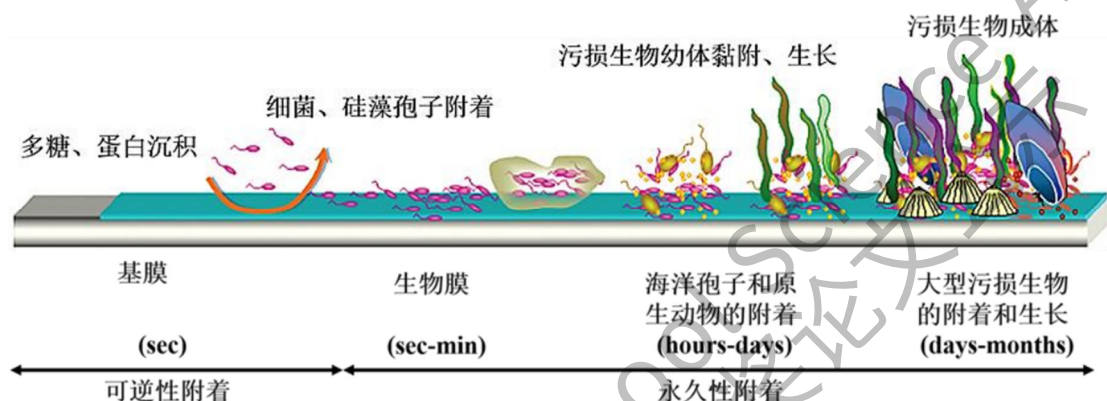


图 1 海洋生物污损形成的过程^[10]

Figure 1 The process of Marine biological fouling formation^[10]

1.3 海洋生物污损的危害

海洋生物污损的危害主要体现在以下几个方面：

(1) 增加航行阻力，推高能耗与排放。污损层显著提高船体表面粗糙度，破坏近壁湍流边界层结构，使摩擦阻力急剧上升。即便仅形成较薄的黏泥层，船舶所需轴功率也会增加约 10%~16%；重度污损时，污损引起的切向剪应力可占总阻力的 80% 左右，由此导致航速下降、油耗与碳排放同步攀升^[11]。

(2) 加速金属腐蚀，缩短服役寿命。生物膜改变金属/海水界面的电化学环境，硫酸盐还原菌等代谢产生的硫化氢与有机酸酸化局部微环境，并与腐蚀过程形成正反馈，诱发隐蔽性强、检测困难的点蚀与缝隙腐蚀^[12]。

(3) 堵塞管路、干扰仪器。贻贝、藤壶等在冷却水管路及阀门内壁聚集，造成流通性下降、换热效率降低乃至被迫停机；水下传感器表面的污损则引起信号漂移与数据失真。

(4) 传播外来物种。污损生物易在海底门、螺旋桨等防污涂层难以覆盖的壁龛区域富集，并随远洋航线跨海域迁移，成为生物入侵的重要媒介^[13]。

值得注意的是，长期用于应对上述问题的含杀生物剂涂料本身亦构成二次环境负担：三丁基锡因诱发腹足类性畸变等非靶标毒性已被 IMO 全面禁用^[14,18]，其替代品氧化亚铜及有机增效剂同样存在近岸富集与毒性风险^[15,16]。因此，研发兼具优异力学性能与低生态毒性的新型防污材料已成为亟待解决的研究课题^[17]。

1.4 海洋防污材料的研究进展

早期使用的含锡或高铜防污漆虽然具有良好的毒杀效果，但因其广谱毒性和持久性，对海洋生态系统造成了不可逆的破坏，逐渐被各国限制或禁止使用。近年来，以聚二甲基硅氧烷（PDMS）为代表的低表面能防污材料因其环保特性备受关注。这类材料通过降低表面张力，使污损生物难以牢固附着，或在水流剪切力的作用下自然脱落。然而，单一的 PDMS 弹性体往往存在机械强度不足、耐疲劳性差等缺陷，难以满足长期严苛的海洋服役环境。

为了克服单一网络材料的缺陷，本研究引入了双网络结构。通过结合 PDMS 和 PMA 两种材料的优点，我们构筑出了互穿双网络弹性体 (Interpenetrating Double Network Elastomer, IDNE)。这种互穿双网络结构能够在微观尺度上分散应力，从而有效提升基体材料的力学稳定性和耐久性。为了进一步提升 IDNE 的防污能力，延长其服役寿命，在材料内添加防污剂以赋予其主动杀菌防污性能是一种关键的改性手段。为了防止防污剂的添加对材料力学性能产生不利影响，选择合适的防污剂和精确控制其掺杂量显得尤为重要。

1.5 防污剂的使用

1.5.1 无机防污剂 Cu_2O 复合材料

Cu_2O 复合材料是目前应用最为广泛的无机防污剂之一，其借助活性离子的释放实现高效杀菌。此外，当 $\text{Cu}_2\text{O}@\text{Ag}$ 等无机粒子引入高聚物网络时，其产生的物理缠绕效应能够显著提升高分子材料的韧性和耐疲劳性。

1.5.2 有机防污剂 喜树碱、辣椒素

引入喜树碱和辣椒素这类有机防污剂，是实现材料抗细菌附着和杀菌功能一体化的有益尝试。在赋予材料“抗杀一体”特性的同时，这些有机小分子能够协同提升材料网络的致密性，以期进一步提升材料的宏观强度。

1.6 本研究的主要内容

基于上述背景，本研究旨在实现弹性体防污材料的可控制备。通过精确控制不同种类防污剂在 IDNE 材料中的分布和浓度，优化其防污和杀菌性能，同时保持乃至增强材料的力学稳定性。本研究分别选用有机防污剂（喜树碱、辣椒素）和无机复合防污剂（ $\text{Cu}_2\text{O}@\text{Ag}$ ）对 IDNE 材料进行改性制备。系统评估不同掺杂量对单网络（PDMS）及双网络（IDNE）弹性体力学性能（如杨氏模量、韧性及耐疲劳性）的影响机制。探究改性后 IDNE 弹性体的抗海洋细菌（如金黄色葡萄球菌）性能，验证无机及有机填料在提升材料综合性能方面的可行性。

第二章 实验方法

2.1 实验材料

表 2-1 本研究所用试剂

试剂名称	等级	分子量	生产厂家
金黄色葡萄球菌	生化试剂		青岛日水生物技术有限公司
丙烯酸甲酯 (MA)	AR	100.11	上海麦克林生化科技有限公司
1,4-双 (丙 烯 酰 氧 基) 丁 烷 (BAB)	AR	214.25	上海阿拉丁生化科技有限公司
2-羟基-2-甲基苯丙酮 (UV- 1173)	90%	164.20	上海阿拉丁生化科技有限公司
喜树碱	AR	348.35	上海阿拉丁生化科技有限公司
辣椒素(合成)	≥98%	293.40	上海阿拉丁生化科技有限公司
Sylgard 184	-	-	DOWS 有限公司
聚 二 甲 基 硅 氧 烷 (PDMS)			
三水合硝酸铜	优级	241.60	上海阿拉丁生化科技有限公司
($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)			
聚 乙 烯 吡 咯 烷 酮 (PVP)	-	平均分子 量 24000	上海阿拉丁生化科技有限公司
肼 (N_2H_4)	≥98%	32.05	上海阿拉丁生化科技有限公司
硝酸银 (AgNO_3)	AR	169.87	上海阿拉丁生化科技有限公司

2.2 实验仪器

表 2-2 本实验所用仪器

仪器名称	型号规格	生产厂家
磁力加热搅拌器	DF-101S	金坛市晶玻实验仪器厂
紫外固化灯	40W/10R	德国飞利浦公司
傅立叶变换红外光谱仪	Nicolet iS50	美国赛默飞公司

万能试验机	AGS-X10KN	日本岛津制作所
荧光光谱仪	Fluorolog-3	日本 HORIBA 公司
X 射线衍射(XRD)	D8 Advance	德国布鲁克公司
垂直层流洁净工作台	HCB-1300V	海尔集团
接触角测量仪	JC2000D1	上海中晨数字技术设备有限公司
震荡培养箱	2DP-100	上海精宏实验设备有限公司
恒温恒湿培养箱	JYH-253	上海佳语科学仪器有限公司

2.3 分析测试方法

2.3.1 材料涂层表征

X 射线衍射(XRD)分析: XRD 技术用于验证合成材料的化学组成和晶格结构, 通过 RigakuSmartlabX 射线衍射仪(使用 $\text{CuK}\alpha$ 射线源, 波长为 0.154178nm) 在 5° 至 85° 的扫描角度范围内进行衍射谱图的收集, 扫描速率设定为每分钟 10° 。

扫描电子显微镜(SEM)分析: SEM 通过对高能电子束与样品表面的相互作用进行分析, 从而获得材料表面形态的高分辨率图像。在本论文中, 利用日立公司生产的 S4800 型号扫描电子显微镜来观察合成材料的表面形貌。在进行 SEM 观察之前, 合成材料经过喷金处理, 以实现获得清晰的图像。此外, 通过能量色散光谱(EDS)分析, 对材料中的元素组成进行详细分析。

2.3.2 不同体系的防污抗菌性能测试

① 平板菌落计数法

通过平板菌落计数法评估了不同涂层对金黄色葡萄球菌的抗菌效果。实验首先将这种细菌培养在液体培养基中, 并在 37°C 下孵育 20 小时以激活。随后, 向这些活化的菌液中加入涂层样品, 并进行等量时间的 0.366 W/cm^2 全域光照处理, 之后在摇床中继续孵育 20 小时。这种细菌的初始浓度设置在大约 10^7 至 10^8 CFU/ml 范围内。为准确评估抗菌效果, 对菌液进行 10^4 倍稀释后, 将其涂布于固体培养基上, 并继续培养 20 小时。之后利用菌落计数仪来评定细菌的生长数量。所有实验

都至少进行了三次重复，以确保结果的可靠性。抑菌率的计算根据以下式 2-1 进行 [186]:

$$B_R = \frac{A-B}{A} \times 100\% \quad \text{式 2-1}$$

式中 B_R 为抑菌率， A 为对照组菌落数， B 为实验组菌落数。

②活死菌荧光检测法

采用活/死菌荧光染色技术结合共聚焦激光扫描显微镜 (CLSM) 对经过处理的金黄色葡萄球菌和铜绿假单胞菌悬液进行细胞活性分析。此方法涉及使用混合的 PI (红色荧光标记死细胞) 和 SYTO9 (绿色荧光标记活细胞) 染料对细菌进行染色，随后通过 CLSM 观察细菌的荧光反应。通过此方法，能够清楚区分处理后细菌样品中活细胞与死细胞的比例，从而评估不同体系对这两种类型细菌的抗菌效果。

2.3.3 力学测试

力学性能测试在 Shimadzu AGS-X10KN 型万能材料试验机上完成，采用 50N 和 500N 的力传感器，分别在室温和 0°C 条件下进行。为确保结果的准确性与可重复性，每项测试均进行了三次重复。

在实验结果的表示中，样品的应变以 λ 表示：

$$\lambda = \frac{\Delta l}{l_0} \times 100\% \quad \text{式 2-2}$$

其中， Δl (mm) 为行程，即形变量； l_0 (mm) 表示样品原长 (标距)。

Mullins 循环试验：样品先拉伸至原长度的 0.25 倍，然后卸载，再分别以拉伸 0.5、0.75、1 的幅度重复循环，然后进行循环拉伸试验，以评估水凝胶的疲劳性能。样品尺寸为 50mm*30mm*0.5mm(长*宽*厚)，带有缺口，上下夹具间距为 10.0mm，速率为 100mm/min。获得 Mullins 循环试过程 S-S 曲线。

弹性模量：弹性模量的测量依据样品在单轴拉伸测试中得到的应力-应变曲线的初始斜率，称为平面应变模量 E' 。由于弹性体通常视为不可压缩材料，在单轴

拉伸条件下的弹性模量 E 可以通过 $E=3/4'E$ 的关系得到。这表明弹性模量 E 是由平面应变模量 E' 通过特定的比例关系转换而来，从而为评估材料的弹性提供了一种方法。

韧性：是指材料抵抗裂纹扩展的能力，通过裂纹扩展过程中单位面积耗散的能量来衡量。对于一个受力加载的材料样本，假设其裂纹面积为 A ，施加的力为 P ，该力导致的位移为 Δ 。则材料储存的弹性能量 U 是位移 Δ 和裂纹面积 A 的函数。根据能量守恒原则，外力 P 所做的功等于材料弹性能量的变化加上因裂纹扩展耗散的能量：

$$Pd\Delta=dU+\Gamma dA$$

该方程定义了材料的韧性 Γ ，即裂纹扩展时单位面积耗散的能量。

弹性体单轴拉伸测试：用裁刀冲裁出规定形状与尺寸的哑铃型弹性体试样，厚度为 0.5mm，将试样固定在上下夹具上开始试验，获得拉伸过程 S-S 曲线，速率为 60mm/min。

弹性体 Mullins 试验：样品先拉伸至原长度的 0.25 倍，然后卸载，再分别以拉伸 0.5、0.75、1 的幅度重复循环，然后进行循环拉伸试验速率为 60mm/min。并记录 Mullins 过程的 S-S 曲线。

抗疲劳实验测试：用照相机记录 10000 次对 IDNE 双网络弹性体进行加载-卸载的循环过程，分别截取第 0、1、10000 次循环的样品状态，验证整个过程是否发生材料的人工裂纹拓展。

2.4 实验步骤

2.4.1 掺杂防污剂的聚二甲基硅氧烷（PDMS）单网络弹性体的制备

将不同比例的喜树碱、辣椒素或 $\text{Cu}_2\text{O}@\text{Ag}$ 防污剂分别加入 PDMS 预聚物中，通过超声搅拌确保防污剂在体系中均匀分散。PDMS 预聚物与交联剂的质

量比设置为 10:1。为彻底脱除混合体系中的气泡，将其置于打孔保鲜膜中，并在预热至 60°C 的真空烘箱中进行深度脱气，直至混合溶液中的所有气泡被完全去除。准备一块尺寸为 10*10*0.5cm³ 的透明玻璃板，并在其表面涂覆一层薄薄的硅油作为模具。将脱气后的 PDMS 混合溶液缓慢倒在经硅油处理的玻璃板上，谨慎操作以防止产生新的气泡。随后，盖上另一块相同尺寸的玻璃板，确保 PDMS 混合溶液均匀分布，用夹具固定模具，以防止 PDMS 在固化期间流动。将装好的 PDMS 模具放入 80°C 的烘箱中，并将温度至 120°C，进行 30 分钟的固化处理。固化完成后，将模具从烘箱中取出，并分离玻璃板，最终得到平整、均匀的掺杂有防污剂的 PDMS 弹性体。

2.4.2 互穿双网络弹性体 (IDNE) 的制备

配制丙烯酸甲酯 (MA)、1,4-丁二醇二丙烯酸酯 (BAB) 与光引发剂 (UV-1173) 的混合溶液，三者质量比为 1:0.005:0.001。将上述含防污剂的 PDMS 弹性体浸入该溶液中 24 h，使单体与交联剂充分渗透并均匀分布于 PDMS 网络内部。取出浸润后的样品，置于两片相同尺寸的玻璃板间并以保鲜膜密封，使用 80 W 的紫外线灯照射 2 小时，以引发聚合反应，以光固化方式引发聚合，形成互穿网络结构。聚合反应完成后，小心移除玻璃板，并轻松脱模，最终得到了具有双网络结构的 PEA&PDMS 弹性体。这种互穿聚合策略优化了两种聚合物的混合，几乎不产生相分离，而紫外线照射则引发了单体在 PDMS 基体中的聚合反应，进而成为网状物，形成双网络结构。通过这种方法，PDMS 在单体丙烯酸酯类和交联剂 BAB 的溶胀作用下，形成稳定的互穿网络聚合物，提升材料的整体性能。通过一系列的实验设计，可以观察到单体和交联剂在 PDMS 基质中由于溶胀作用而形成的稳定互穿网络聚合物，这不仅有助于提升材料的力学性能，也优化了该材料其它功能性特性。

2.4.3 Cu₂O@Ag 复合材料的制备

向烧杯中依次加入 400 mL 去离子水、0 g 三水合硝酸铜 ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) 和 9 g 聚乙烯吡咯烷酮 (PVP)，以 1000 r/min 转速搅拌使其充分溶解。随后向反应体系中缓慢滴加 20 mL 肼 (N_2H_4)，反应 30 min 后，加入 100 mL 浓度为 0.1 M 的硝酸银溶液，随反应进行溶液颜色逐渐加深。继续反应 40 min 后停止搅拌，静置 1 h，将沉淀依次用乙醇和去离子水洗涤数次以去除残留的反应副产物和杂质，清洗沉淀物，烘干，得到 Cu₂O@Ag 复合材料^[17]。

第三章 结果与讨论

3.1 IDNE 双网络弹性体制备及优化

通过改变预聚物和交联剂在 A/B 组分中的比率，成功地制备了一系列具有不同交联密度的 PDMS。采用单轴拉伸试验对所制备 PDMS 样本的韧性进行了分析。为每种配比的材料准备了两个尺寸相同 ($90 \times 40 \times 0.5 \text{ cm}^3$) 的样本，其中一个样本为无裂纹样品，用于基础拉伸性能的测试，另一个样本则为有预制裂纹的样品，专门用于评估材料存在初始缺陷时的韧性表现。

图 3-1(a-e)中显示了不同交联度的 PDMS 样品的完整试样和带裂纹试样的应力-应变曲线，并由图 3-1(a-e)所计算出各样品的韧性（图 3-1f）、杨氏模量（图 3-1g）和强度（图 3-1h）。随着 A/B 组分比例的调整，观察到材料各力学性能的变化均呈现出先增加后降低的趋势。具体而言，当增加交联剂 B 的比例，聚合物网络的交联点数量相应增加，导致聚合物链之间的重复单元数目减少，也就是聚合物链变得更短。这样的变化降低了材料内部聚合物链的缠结程度，从而对材料的韧性产生了影响。而在交联剂 B 比例较低的情况下，由于交联点数量的减少，聚合物链之间的相对运动变得更加容易，导致材料在相同变形条件下应力降低，反映出材料韧性的下降。图 3-1f 表明，当 A/B 组分比例达到 10:1 时，材料的韧性表现最佳，此时的韧性值达到了 503 J/m^2 ，同时也实现了最优的杨氏模量 1.45 Mpa （图 3-1g）和最高的强度 3.62 MPa （图 3-1h）。这一发现不仅深入理解了预聚物与交联剂比例对 PDMS 材料力学性能的影响，而且为 PDMS 材料性能的优化提供了关键的指导。

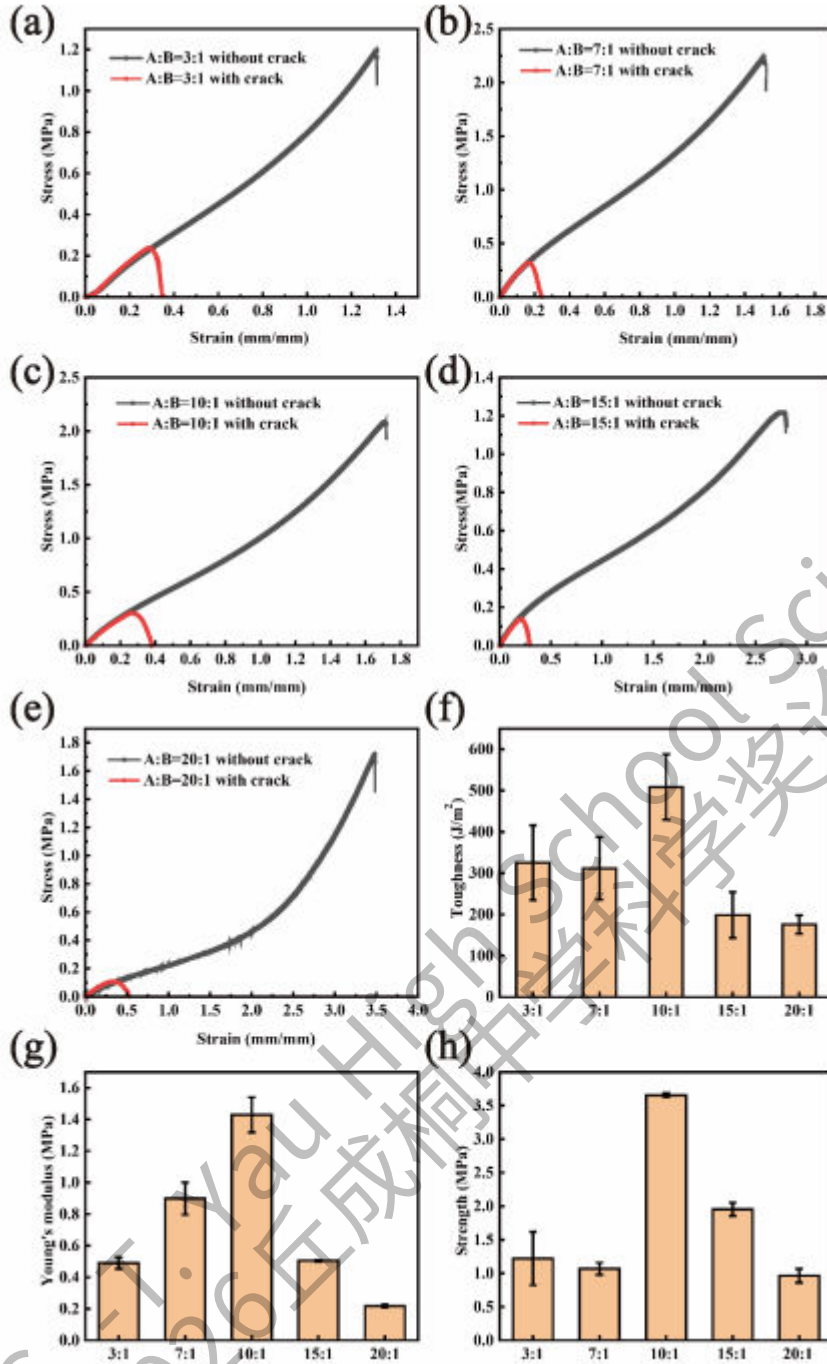


图 3-1 不同交联度下 PDMS 弹性体的 (a-e) 应力应变曲线、(f) 韧性柱状图、(g) 杨氏模量柱状图、(h) 强度柱状图

Fig. 3-1 Stress-strain curves of PDMS elastomers at different crosslinking ratios (a-e), (f) toughness bar chart; (g) modulus bar chart; (h) strength bar chart

将 $\text{Cu}_2\text{O}@\text{Ag}$ 复合材料加入到 A/B 组分为 10:1 的 PDMS 材料之后, 对样品进行了力学性能测试, 以评估添加填料后的单网络材料表现, 以期通过这些测试获得的应力-应变曲线进一步优化防污剂的添加配比 (图 3-2)。

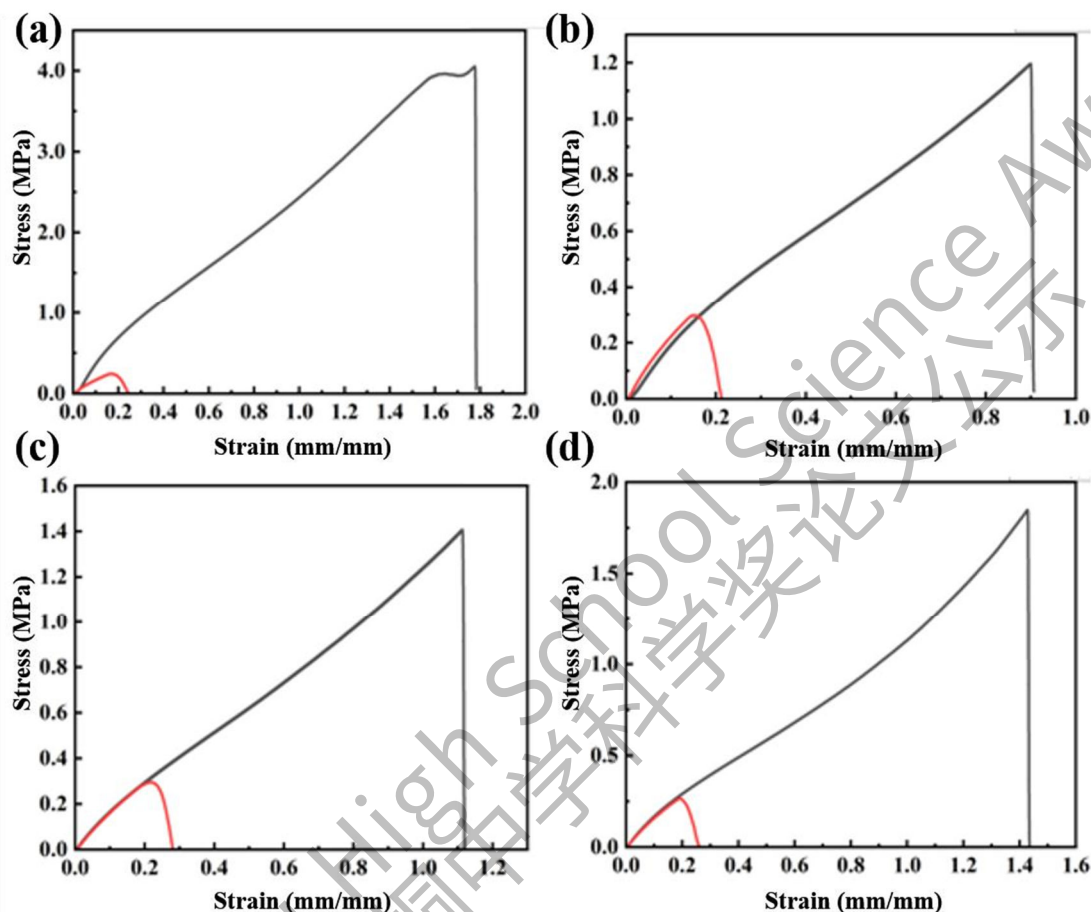


图 3-2 不同掺杂 $\text{Cu}_2\text{O}@\text{Ag}$ 含量下的 PDMS 应力-应变曲线曲线图: (a) 0.5 wt.%, (b) 1.0 wt.%, (c) 1.5 wt.%, (d) 2.0 wt.% (不带裂纹为黑色, 带裂纹为红色)

Fig. 3-2 Stress-strain curves of PDMS doped with different $\text{Cu}_2\text{O}@\text{Ag}$ contents (a) 0.5 wt.%, (b) 1.0 wt.%, (c) 1.5 wt.%, (d) 2.0 wt.% (without crack, black; with crack, red)

根据图 3-2 中所获得应力-应变曲线, 样品的杨氏模量柱状图和韧性柱状图如图 3-3 所示。在不同掺杂比例下, 图 3-3a 中可以直观地观察到不同 $\text{Cu}_2\text{O}@\text{Ag}$ 掺杂量下的杨氏模量变化, PDMS 的杨氏模量随掺杂比例的增加先升高后降低 (图 3-3b), 其中当掺杂比例为 1.0% 时弹性模量达到最高值 (1.46 MPa), 1.5 wt.% 时为 1.44 MPa, 而在掺杂比例提高到 2% 时, 杨氏模量有所减少 (1.23

MPa)。这是由于引入纳米填料能够增强材料的内部异质性，纳米粒子作为“应力集中点”，在宏观层面上提升了材料的能量吸收和冲击抵抗能力。其次，纳米粒子与高分子基质间的界面形成众多微观交联点，这些交联点在承受外部力时能够有效传递和分散应力，降低了因应力集中过度而导致的材料破损。此外，纳米粒子还能充当物理屏障，阻碍裂纹的进一步扩展，从而增强材料的抗断裂性能。

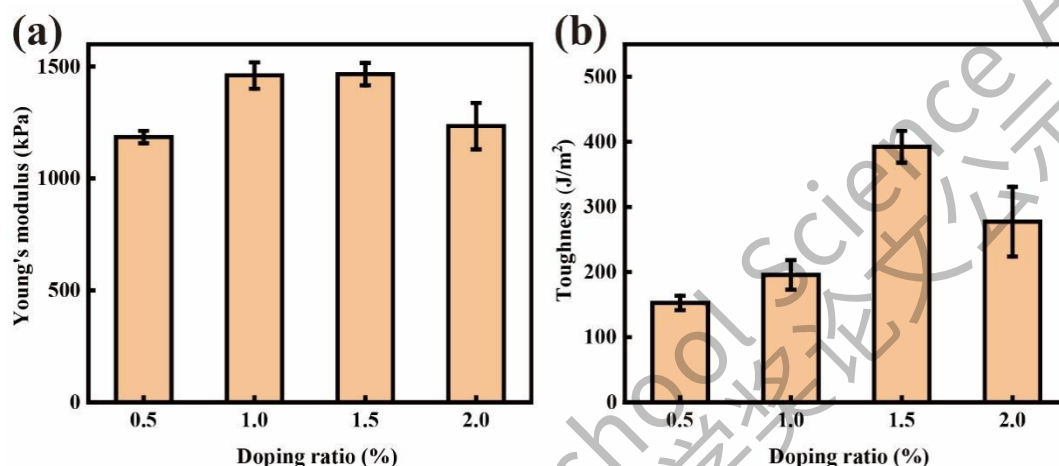


图 3-3 不同掺杂 Cu₂O@Ag 含量下的(a) 杨氏模量柱状图 (b) 韧性柱状图

Fig. 3-3 Stress-strain curves of PDMS with different doping levels of Cu₂O@Ag (a) bar chart of the Young's modulus (b) bar chart of the toughness

同样如图 3-3b 所示，弹性体的韧性也随着纳米填料的加入呈现出先增大后减小的趋势。在掺杂比例为 1.5% 时，弹性体的韧性呈现出最大值（0.4 kJ/m²）。纳米填料的加入对高分子材料的影响在微观尺度上表现为对聚合物链段运动的限制。受外力影响时，纳米尺寸的固体颗粒减少了链段的活动性，使得在形变时材料能够吸收并耗散更多的能量。纳米填料均匀分布于高分子基质内，能在分子链间形成额外的物理交联点，增加了分子链的相互缠绕，从而增强了材料的韧性。同时，纳米填料与高分子基质之间的潜在化学相互作用也对材料韧性的提升起到了作用。进一步，纳米填料的存在使得应力在材料内部重新分布，这种分布有助于材料在更广泛的变形范围内维持其结构的完整。因此，即便材料在部分区域经历塑性变形，整体结构依然能够保持较好的强度和伸展性，进

而提升了整体韧性。这说明，通过纳米填料的引入，可以显著提升高分子材料的力学性能，特别是弹性和韧性。

用照相机记录 10000 次对 IDNE 双网络弹性体进行加载-卸载的循环过程，分别截取第 0、1、10000 次循环的样品状态，证实整个过程未发现材料的人工裂纹拓展（图 3-4）

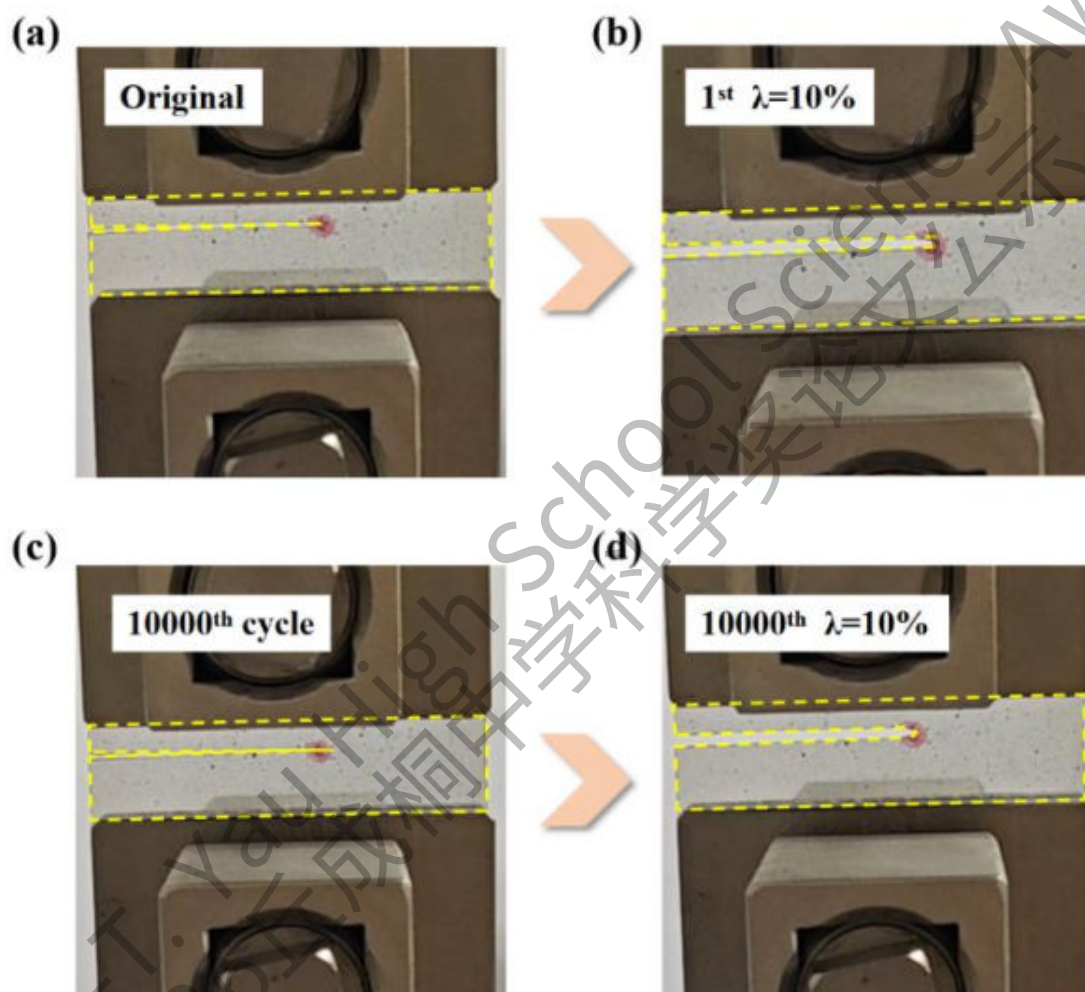


图 3-4 疲劳图: (a) 未拉伸时的裂纹夹持照片; (b) 第一次拉伸时裂纹打开夹持照片; (c) 第 10000 次拉伸时的裂纹闭合夹持照片; (d) 第 10000 次拉伸时的裂纹打开夹持照片

Fig. 3-4: Fatigue: (a) Photo of crack clamping before stretching; (b) Photo of crack opening during the first stretch; (c) Photo of crack clamping after 10,000 stretches with the crack closed; (d) Photo of crack clamping after 10,000 stretches with the crack opened

实验结果表明, 将 $\text{Cu}_2\text{O}@\text{Ag}$ 纳米粒子引入到 IDNE 双网络弹性体中, 可以优化材料的基础力学性能, 还能显著提高其抗疲劳性能, 从而延长材料的使用寿命, 满足更严苛的应用要求。这种弹性体不仅展现出卓越的力学性能, 还整合了纳米粒子的抗菌特性, 使其成为具有广泛应用潜力的高性能材料。同样我们对其他常见拥有防污效果的填料进行了相关的力学和海水浸泡实验。以弹性模量作为评价指标进行了横向分析 (图 3-5), 探讨了将 $\text{Cu}_2\text{O}@\text{Ag}$ 、喜树碱防污剂作为纳米级填料加入 PDMS 中后对材料力学性能的影响。

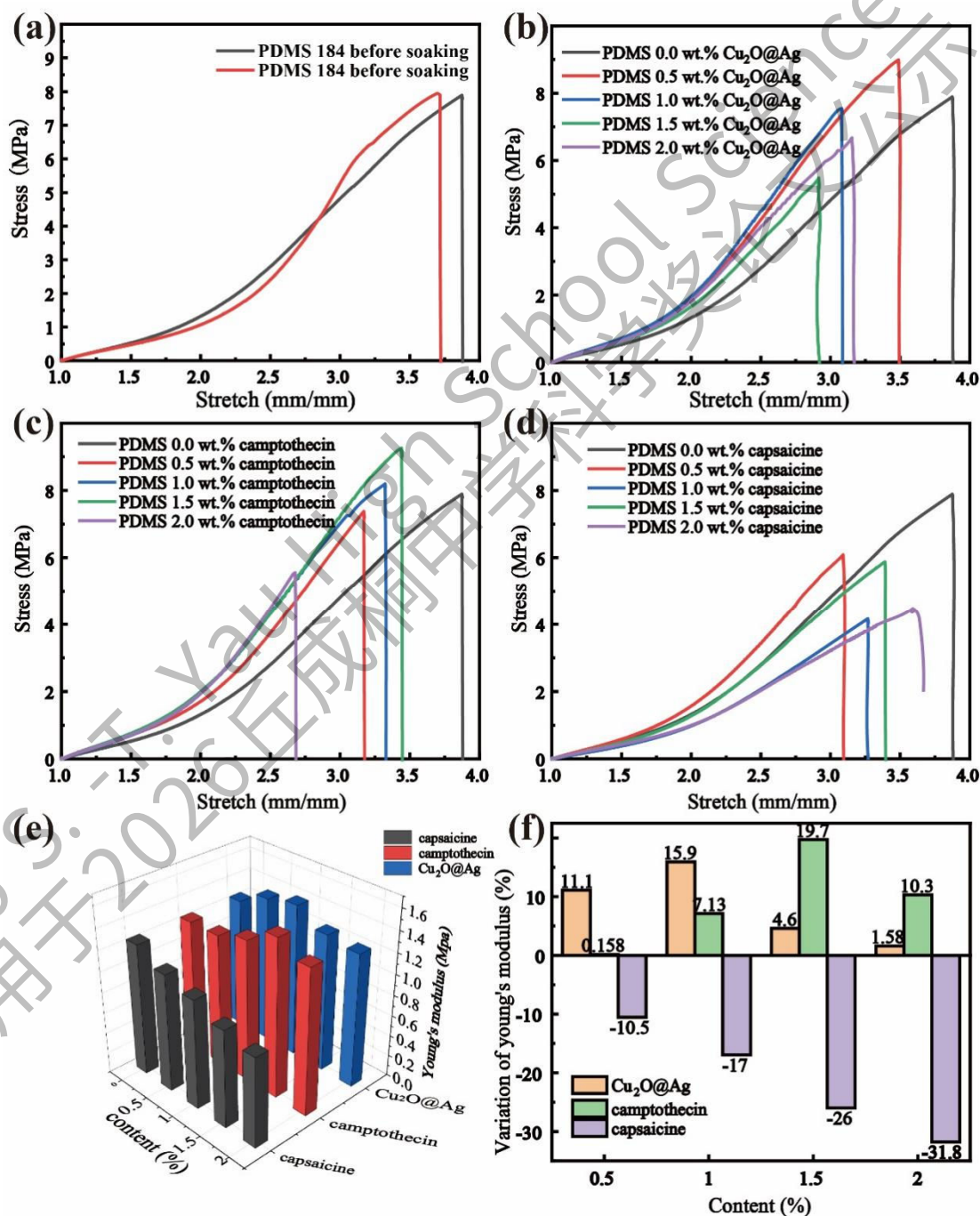


图 3-5 (a) 制备的 PDMS 在浸泡 14 天后的应力-应变曲线; (b) 不同 $\text{Cu}_2\text{O}@\text{Ag}$ 掺杂量的 PDMS 应力应变曲线; (c) 不同喜树碱掺杂量的 PDMS 应力应变曲线; (d) 不同辣椒素掺杂量的 PDMS 应力应变曲线; (e) 所有样品的弹性模量; (f) 掺杂填料的 PDMS 与未掺杂填料的 PDMS 的杨氏模量对比

Fig. 3-5(a) Stress-strain curve of the prepared PDMS after soaking for 14 days; (b) Stress-strain curves of PDMS doped with different amounts of $\text{Cu}_2\text{O}@\text{Ag}$; (c) Stress-strain curves of PDMS doped with different amounts of Camptothecin; (d) Stress-strain curves of PDMS doped with different amounts of Capsaicin; (e) Elastic modulus of all samples; (f) Comparison of Young's modulus of PDMS doped with fillers and PDMS without filler doping

对 PDMS 样品进行长达 14 天的实验室海水浸泡测试 (图 3-5a), 证明 14 天的海水浸泡不会对 PDMS 的力学性能产生较大的影响, 排除了基体力学性能变化的因素。于是将 $\text{Cu}_2\text{O}@\text{Ag}$ 、喜树碱、辣椒素防污剂分别以不同比例 (0.5wt.%、1.0 wt.%、1.5 wt.%和 2.0 wt.%) 掺杂进 PDMS 中, 并进行单轴拉伸测试, 测试结果如图 (3-5b 至 3-5d) 所示, 并分别计算所有弹性体的杨氏模量如图 5e 所示。从图中可以看出, $\text{Cu}_2\text{O}@\text{Ag}$ 加入量为 1 wt.%时, PDMS 的性能得到了最为显著的提升, 其弹性模量从 1.26 MPa 提高到了 1.46 MPa。同时, 加入喜树碱防污剂也展现了增强 PDMS 机械性质的效果, 尤其是当添加量达到 1.5 wt.%时, PDMS 的弹性模量从 1.26 MPa 提升至 1.51 MPa, 从图 10d 可以看出, 尽管所有弹性体的弹性模量均有下降, 但加入 1 wt.% $\text{Cu}_2\text{O}@\text{Ag}$ 防污剂的样品显示出相对较低的力学性能降低, 其模量仍旧拥有 1.457 MPa, 降幅仅为 0.41% (图 3-5e)。这表明 1 wt.% $\text{Cu}_2\text{O}@\text{Ag}$ 防污剂的添加在提升材料的水稳定性和耐用性方面起到了积极作用。

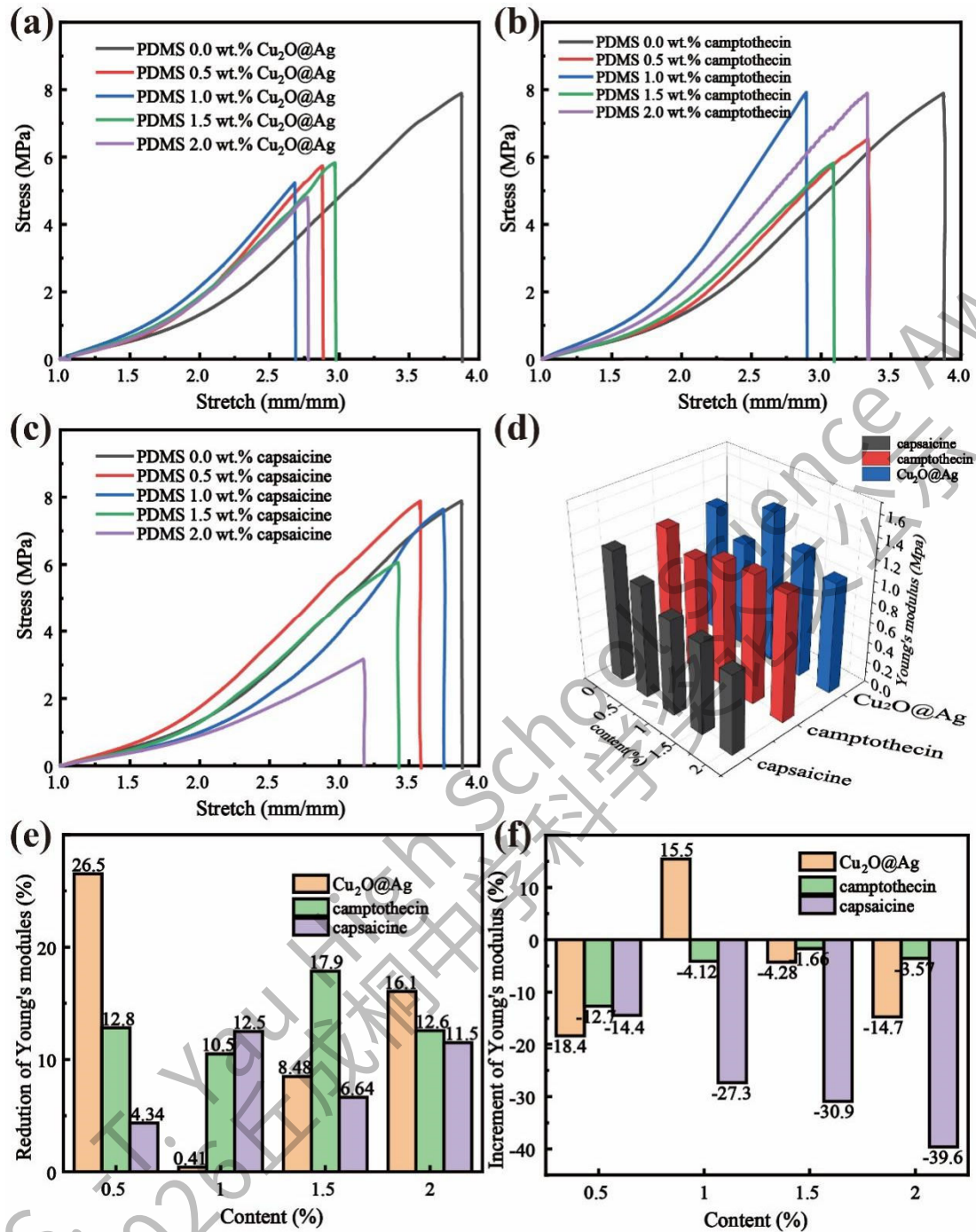


图 3-6 浸泡 14 天后：(a) 不同 $\text{Cu}_2\text{O}@\text{Ag}$ 掺杂量的 PDMS 应力应变曲线；(b) 不同喜树碱掺杂量的 PDMS 应力应变曲线；(c) 不同辣椒素掺杂量的 PDMS 应力应变曲线；(d) 所有样品的弹性模量；(e) 所有样品的弹性模量与浸泡前的下降量相比较；(f) 所有样品的弹性模量与浸泡前的下降量相比较

Fig. 3-6 After soaking for 14 days: (a) Stress-strain curves of PDMS with different $\text{Cu}_2\text{O}@\text{Ag}$ doping amounts; (b) Stress-strain curves of PDMS with different camptothecin doping amounts; (c) Stress-strain curves of PDMS with different capsaicin

doping amounts; (d) Elastic modulus of all samples; (e) Comparison of the decrease in elastic modulus of all samples with before soaking; (f) Comparison of the decrease in elastic modulus of all samples with before soaking

为了探究掺杂防污剂后长期浸泡的力学性能与无防污剂的力学性能的关系，重新以 1.26 MPa 为基准，进行横向对比（图 3-6f）。虽然长期浸泡导致所有样品的力学性能降低，但是加入 1 wt.%Cu₂O@Ag 防污剂的样本在水中长期浸泡后，其模量保持在 1.457 MPa，相较于原始 PDMS 提高了 15.5%。而掺杂了喜树碱的样品模量也保持在 1.239 MPa，仅仅降低了 1.6%。这一发现不仅证明了 Cu₂O@Ag 和喜树碱防污剂在增强材料的水稳定性方面的作用，还凸显了该材料在面对长期使用和苛刻环境条件时的较高可靠性。这说明 Cu₂O@Ag 和喜树碱防污剂能够有效地提升 PDMS 基材的整体性能，使之更适合于海洋等潮湿环境下的应用。

总的来说，引入不同填料对高分子材料的机械性质产生了不同的效果，适量添加和有效分散纳米颗粒对于达成特定的材料性能目标至关重要的。通过无机防污剂的引入不仅增强了 PDMS 的韧性和耐疲劳性能（图 3-6a），还可以赋予材料的主动防污属性。虽然有机填料的引入并不能提升高聚物的韧性，但是由于有机物的填充效应，进一步提升了材料的弹性和强度，拓展了 PDMS 材料在海洋环境中的应用。而 14 天的海水浸泡测试，我们可以观察到所有的力学性能均有所下降，但是仍有 1 wt.%Cu₂O@Ag 和 1.5 wt.%的喜树碱样品保持较好的力学性能，但是辣椒素由于相容性较差，反而引入了较多的缺陷，使得所有辣椒素掺杂的样品均没有体现出较好的力学性能。上述研究为接下来制备抗菌和耐用性兼备的 IDNE 双网络弹性体，提供了坚实的力学基础和理论支持（图 3-7）。

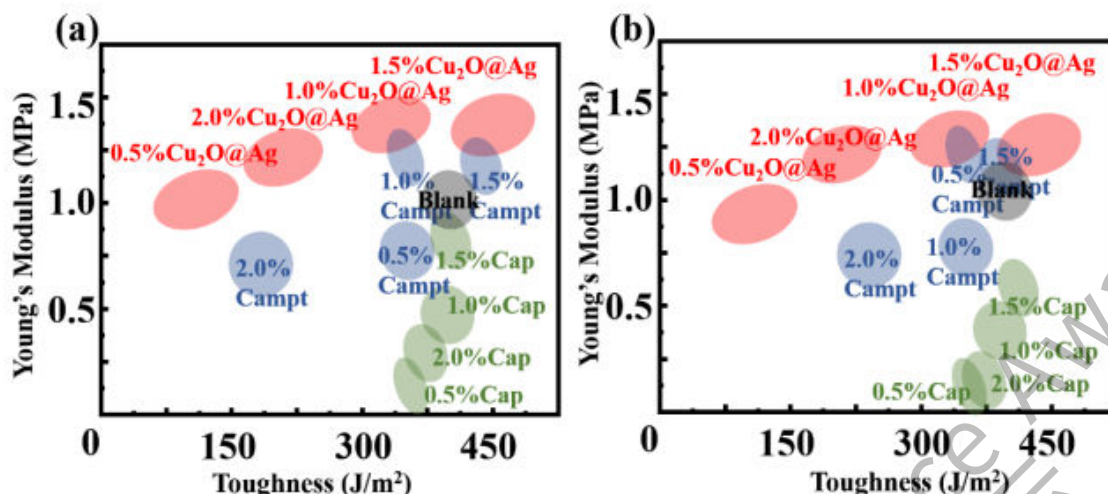


图 3-7 (a) 不同掺杂的 PDMS 杨氏模量和韧性关系图；(b) 浸泡 14 天后不同掺杂的 PDMS 杨氏模量和韧性关系图

Fig. 3-7 (a) Doping PDMS with relation of Young's modulus and toughness; (b) After 14 days, doping PDMS with relation of Young's modulus and toughness

3.2 IDNE 双网络弹性体的材料表征

对前文中掺杂各类防污剂的 PDMS 为原料进行材料学表征。图 3-8a 所示为样品的 FTIR 谱图。从图中可以看出原始 IDNE 样本含有几个显著的特征吸收峰：2964 cm^{-1} 处的 $-\text{CH}_3$ 基团不对称拉伸振动，1443 cm^{-1} 处的 $\text{C}=\text{O}$ 键拉伸振动，以及 1158 cm^{-1} 处的 $\text{O}-\text{CH}_3$ 基团不对称弯曲振动。同时，1740 cm^{-1} 、1255 cm^{-1} 和 1012 cm^{-1} 分别对应 $-\text{CH}_2-$ 、 $\text{Si}-\text{CH}_3$ 和 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 键的吸收峰。在添加了喜树碱的 IDNE 复合材料的光谱中，观察到了 1258 cm^{-1} 处喜树碱中酚羟基的特征吸收峰，这一发现进一步证实了复合材料成功整合了喜树碱的化学属性，形成了含有喜树碱成分的复合弹性体结构。这些光谱分析结果证明了喜树碱在复合材料中的存在。Cu₂O@Ag 防污剂掺杂的 IDNE 也呈现了 1438 cm^{-1} 处 Cu₂O@Ag 的特征峰，证明了 Cu₂O@Ag 的成功引入（图 3-8b）。

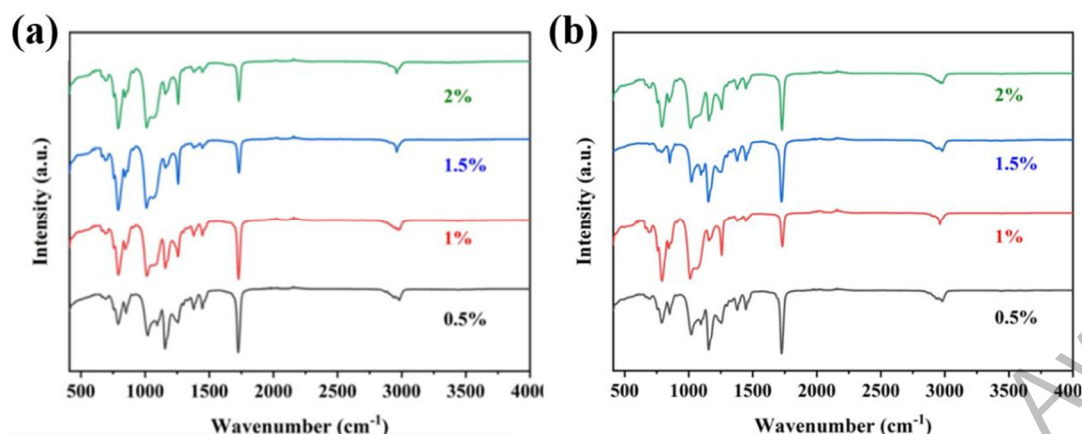


图 3-8(a) 加入不同比例喜树碱的双网络弹性体的红外谱图；(b) 不同比例 $\text{Cu}_2\text{O}@\text{Ag}$ 的双网络弹性体的红外谱图

Fig. 3-8 (a) Infrared spectra of double network elastomers with different proportions of camptothecin added; (b) Infrared spectra of double network elastomers with different proportions of $\text{Cu}_2\text{O}@\text{Ag}$ added

3.3 IDNE 双网络弹性体的力学性能

对含有 $\text{Cu}_2\text{O}@\text{Ag}$ 和喜树碱的 IDNE 双网络弹性体进行了力学性能测试，获得应力应变曲线（图 3-9a₁、图 3-9b₁）并同时获得带有预制裂纹样品的应力应变曲线（图 3-9a₂、图 3-9b₂），经过计算分别绘制杨氏模量图。

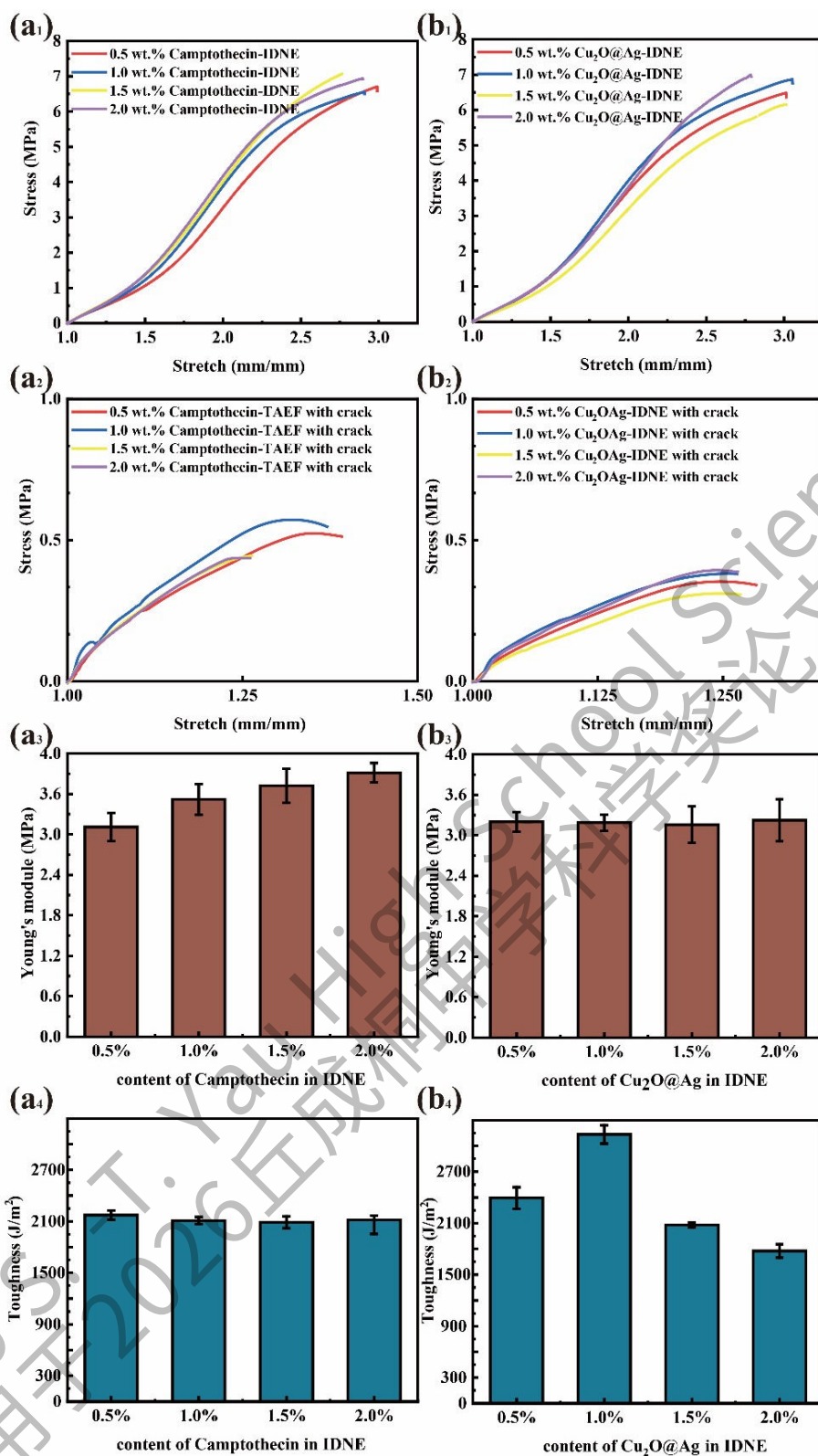


图 3-9 不同喜树碱掺杂量: (a₁) 应力应变曲线; (a₂) 带裂纹的应力应变曲线; (a₃) 杨氏模量; (b₄) 韧性。不同 Cu₂O@Ag 掺杂量: (b₁) 应力应变曲线; (b₂) 带裂纹的应力应变曲线; (b₃) 杨氏模量; (b₄) 韧性

Fig. 3-9 Different camptothecin doping levels: (a₁) Stress-strain curves; (a₂) Stress-strain curves with pre-crack; (a₃) Young's modulus; (a₄) toughness. Different Cu₂O@Ag doping levels: (b₁) Stress-strain curves; (b₂) Stress-strain curves with pre-crack; (b₃) Young's modulus; (b₄) toughness

如图 3-9a₃ 所示, 与纯 PDMS 基体和 INDE 双网络结构相比, 喜树碱掺杂的 IDNE 在杨氏模量方面均有明显提高, 尤其是掺杂量为 2% 时, 达到最高值 2.56 MPa, 这种提升的原因在于加入了喜树碱这类小分子有机物, 使材料结构更紧密, 进而提升了其弹性。而相对比下 Cu₂O@Ag 的各个掺杂量下的弹性模量区别不大, 均在 3.36 MPa 左右 (图 3-9b₃)。由于 Cu₂O@Ag 材料粒径通常较大, 会在材料内部引起应力集中, 形成较大的残留应力, 导致在受力时聚合物更易出现局部形变或损伤, 从而影响其弹性表现, 同时由于填料的物理缠结作用, 该作用能增强材料的弹性。进而两相抵消, 导致即各个掺杂量下的弹性模量均为 2.75 MPa 左右。

然而在韧性方面, 喜树碱的引入对 IDNE 双网络弹性体的韧性几乎没有影响, 仍旧维持在大约 2.1 kJ/m² 的水平 (图 3-9a₄)。这意味着尽管加入喜树碱能够提升 IDNE 双网络弹性体的刚度和弹性, 其在提高材料韧性方面的效果却是有限的。这类小分子与聚合物基底的相互作用可能会导致交联密度的增加, 这有助于刚度的增强, 但对于材料吸收和耗散能量的能力却没有显著的提升。

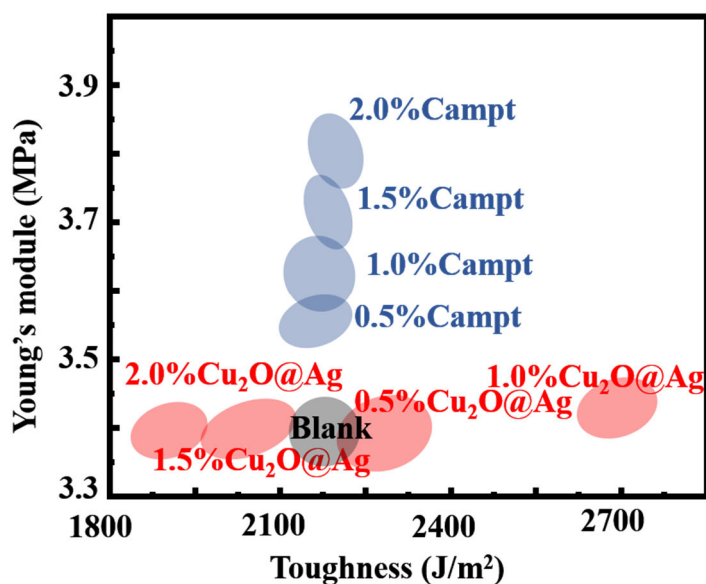


图 3-10 不同掺杂的 IDNE 杨氏模量和韧性关系图

Fig. 3-10 Doping PDMS with relation of Young's modulus and toughness

此外，将 $\text{Cu}_2\text{O}@\text{Ag}$ 防污剂加入到 IDNE 双网络弹性体中，它们在微观尺度上与高分子链产生的物理缠绕作用能够有效地增加材料的韧性。这一物理缠绕现象加强了高分子链条之间的作用力，从而在一定程度上提升了材料抵抗断裂的能力。通过分散外部施加的应力，延缓裂纹的形成和扩散，这一机制增加了材料的总体韧性（图 3-9b₄）。然而，这种提升效果并不是线性的，纳米颗粒的过量添加可能会在材料内部引起应力集中，形成较大的残留应力，这些应力集中的区域可能成为微裂纹的萌发点，进而促使裂纹的产生和扩大，最终影响到材料的整体性能和耐用性。在韧性最大化的纳米颗粒浓度（1.0 wt.% $\text{Cu}_2\text{O}@\text{Ag}$ ）下，材料显示出了最高的韧性值，达到 2.98 kJ/m^2 。这表明适当量的纳米颗粒能够促进最佳的物理缠绕效应和应力分散，进而增强材料的韧性（图 3-10）。

3.4 IDNE 双网络弹性体的防污性能

在本研究中，选择金黄色葡萄球菌作为研究对象，以评估 IDNE 双网络弹性体抗菌效果。实验起始，通过在 37°C 条件下将菌株在液态培养基中培养 20 小时来激活菌种。接着，把培养好的金黄色葡萄球菌悬液转移到含有 IDNE 双网络弹性体的新液体培养基（比例为 0.186 g IDNE 双网络弹性体对应 1 mL 培养基），并设立一个未添加 IDNE 双网络弹性体的对照组。之后，这些样品被放

置在摇床上，继续在 $37\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下培养 20 小时。取 0.2 mL 经过生理盐水稀释 10^4 倍的金黄色葡萄球菌悬液，均匀铺设在琼脂平板上，并在恒温恒湿的条件下孵化 20 小时后进行菌落计数。为了全面评价 IDNE 双网络弹性体的长期抗菌效果，每隔 20 小时重复执行上述涂布和计数步骤，持续 3 天。进行抗菌实验时，所有的实验器材都需经过高温高压消毒处理，并且全部实验操作在无菌的超净工作台上完成。此外，采用对细菌的活性进行了活/死细胞检测。

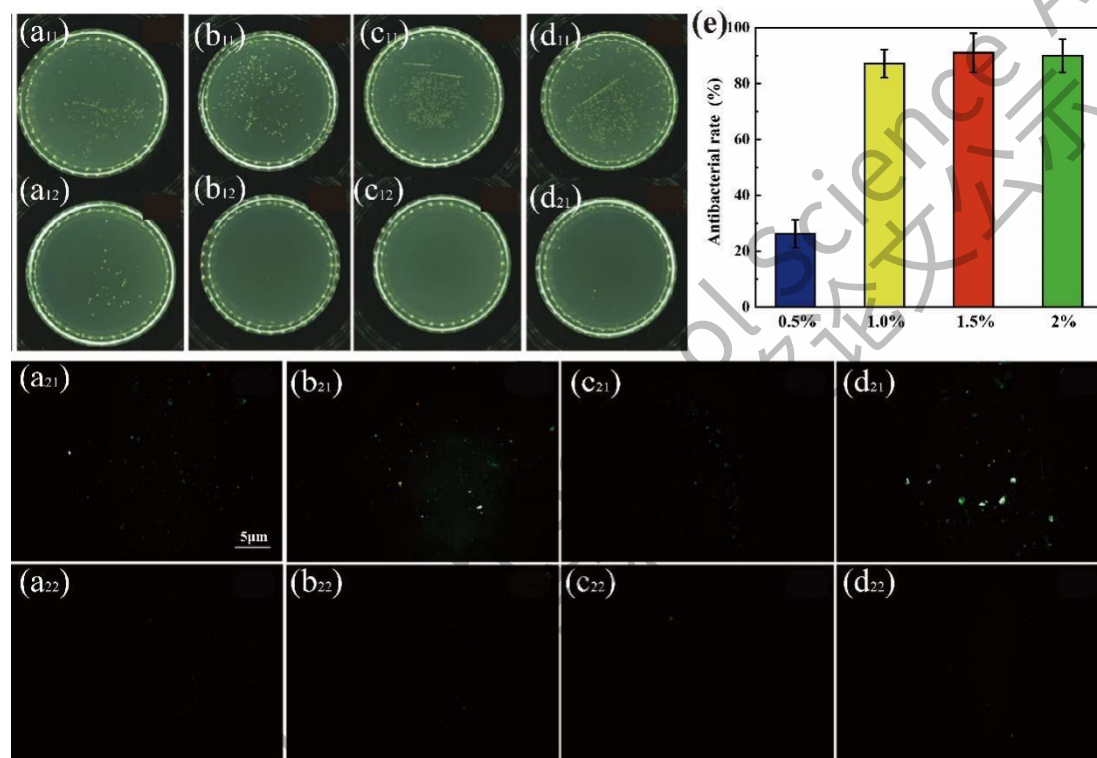


图 3-11 (a) 0.5 wt.%; (b) 1.0 wt.%; (c) 1.5 wt.%; (d) 2.0 wt.% 喜树碱掺杂的 IDNE 双网络弹性体样品的稀释涂布平板照片和荧光染色照片; (e) 不同喜树碱掺杂的 IDNE 双网络弹性体的抑菌率

Fig. 3-11 (a) 0.5 wt.%; (b) 1.0 wt.%; (c) 1.5 wt.%; (d) 2.0 wt.% camptothecin-doped IDNE double network elastomer sample dilution coating plate photos and Fluorescent stained photos; (e) Antibacterial rates of IDNE double network elastomers doped with different camptothecins

对掺杂喜树碱的 IDNE 样品进行的抗金黄色葡萄球菌活性研究表明，IDNE 材料展现出了明显的抗菌能力。如图 3-11(a-d)所示，通过向每 1 mL 的液体培养基中加入 0.186 g 的 IDNE 样品，可以在 24 小时内显著抑制金黄色葡萄球菌的生

长，这一点可以从琼脂培养基上的细菌群落数量以及活细菌（呈绿色）与死细菌（呈红色）的荧光染色图像中直观地观察到。值得注意的是，随着喜树碱浓度从 0.5% 增至 2.0%，对金黄色葡萄球菌的抗菌效果显著增强，从 23.4% 提高到近 95%（图 11e），凸显了喜树碱浓度在增强抗菌效果中的关键作用。通过仔细分析荧光染色图像，能够深入理解这一材料的抗菌作用机制。活细胞和死细胞之间的绿色与红色荧光对比清晰地显示了 IDNE 样品含喜树碱对细菌的致命影响。随着喜树碱浓度的提高，红色荧光点的增加表明有更多的细菌被杀，进一步验证了较高浓度喜树碱对金黄色葡萄球菌展现出更强的抗菌作用。

图 3-12 是掺杂 $\text{Cu}_2\text{O}@\text{Ag}$ 的 IDNE 样品抗金黄色葡萄球菌活性研究结果。与掺杂喜树碱的样品类似，含有 0.5 wt.% $\text{Cu}_2\text{O}@\text{Ag}$ 的 IDNE 样品对金黄色葡萄球菌的抑制作用较弱，仅能限制部分细菌生长。但是增加 $\text{Cu}_2\text{O}@\text{Ag}$ 的浓度使得 IDNE 样品的抗菌效能显著提升，抗菌率接近 95%，有效抑制了金黄色葡萄球菌的生长与繁殖（图 12e）。这种显著的抗菌性能归因于 $\text{Cu}_2\text{O}@\text{Ag}$ 纳米颗粒的特殊抗菌作用机制。这些纳米颗粒通过释放亚铜离子（ Cu^+ ）和银离子（ Ag^+ ），能够破坏细菌的细胞壁和细胞膜，干扰其内部代谢，导致细菌死亡。银离子的强大抗菌作用还可以通过与细菌 DNA 的结合，阻断 DNA 的复制和遗传信息的传递，从而进一步提高抗菌效率。

总而言之，我们发现，添加 1% 至 2% 的喜树碱和 $\text{Cu}_2\text{O}@\text{Ag}$ 可以显著提升材料表面的抗粘附能力，展现出优异的抗粘附性。这些发现突显了喜树碱和 $\text{Cu}_2\text{O}@\text{Ag}$ 作为防污剂在提升材料性能方面的有效性能。

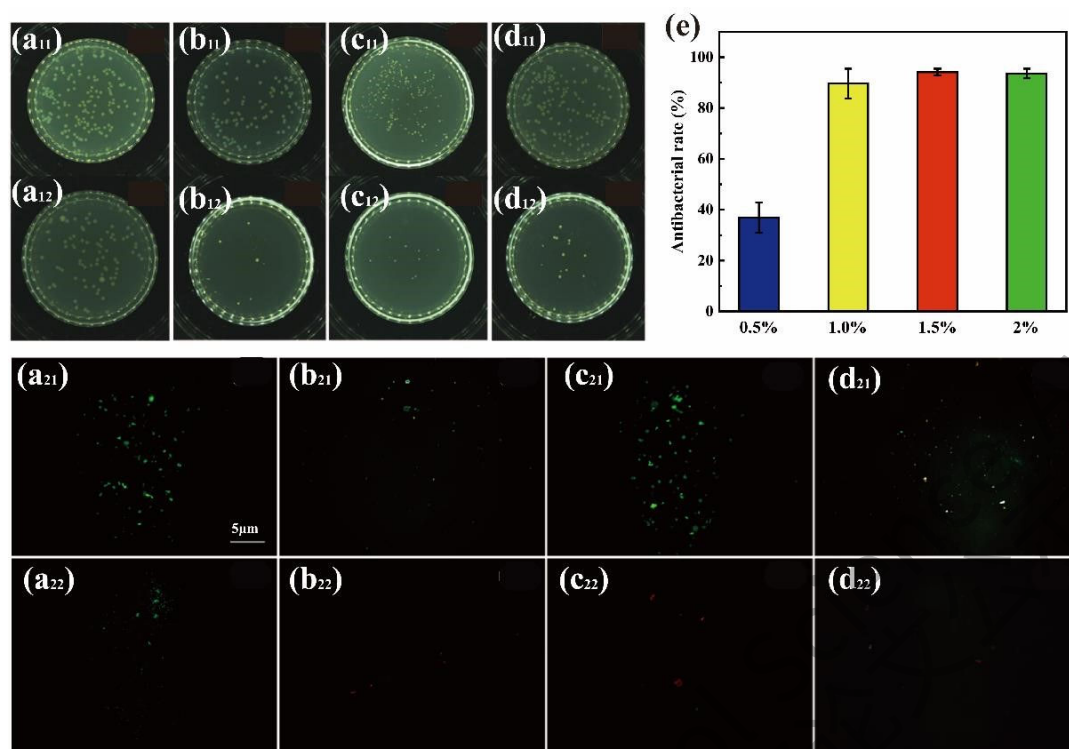


图 3-12 (a) 0.5 wt.%; (b) 1.0 wt.%; (c) 1.5 wt.%; (d) 2.0 wt.% $\text{Cu}_2\text{O}@\text{Ag}$ 掺杂的 IDNE 双网络弹性体样品的稀释涂布平板照片和荧光染色照片; (e) 不同 $\text{Cu}_2\text{O}@\text{Ag}$ 掺杂的 IDNE 双网络弹性体的抑菌率

Fig. 3-12: (a) 0.5 wt.%; (b) 1.0 wt.%; (c) 1.5 wt.%; (d) 2.0 wt.% $\text{Cu}_2\text{O}@\text{Ag}$ -doped IDNE double network elastomer sample dilution coating plate photos and Fluorescent stained photos. (e) Antibacterial rates of IDNE double network elastomers doped with different $\text{Cu}_2\text{O}@\text{Ag}$

细菌附着实验进一步证实, 添加 1%至 2%的喜树碱和 $\text{Cu}_2\text{O}@\text{Ag}$ 可以显著提升材料表面的抗粘附能力, 展现出优异的抗粘附性。这些发现突显了喜树碱和 $\text{Cu}_2\text{O}@\text{Ag}$ 作为防污剂在提升材料性能方面的有效性。疏水性是判断材料在海洋或其他湿润环境下应用潜力的重要标准, 较高的接触角表明水分子在这种材料表面的扩散和渗透能力较低, 有助于减少水膜形成和水分积聚, 有效实现了材料的被动和主动防污效果。材料润湿性测试结果如图 6-17 所示, IDNE 双网络弹性体样品具有 100.03° 和 104.74° 的接触角, 明显超过了 PDMS 的 75° 以及 IDNE 双网络弹性体的 96.98° , 表明防污剂掺杂后的 IDNE 弹性体具有良好的抑制微生物附着的能力。

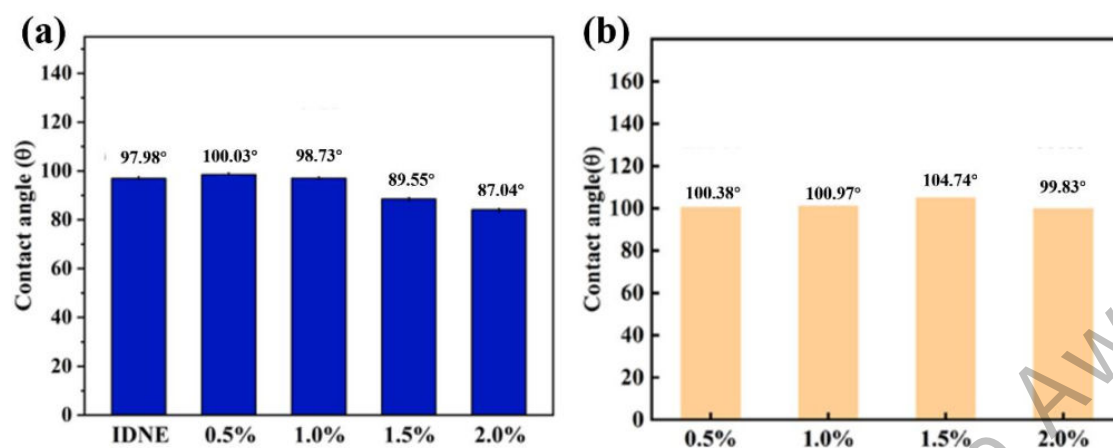


图 3-13 不同掺杂量的(a) 喜树碱和(b) Cu₂O@Ag 的 IDNE 弹性体的接触角

Fig. 3-13 Contact angles of anti-fouling IDNE elastomers doped with varying concentrations of (a)camptothecin and (b) Cu₂O@Ag

第四章 结论与展望

本研究基于双网络法增韧和填料增韧的复合增韧机制理论，研究了通过掺杂无机或天然防污剂改性的 PDMS/PMA 互穿双网络复合弹性体 (IDNE) 材料，赋予该材料主动杀菌功能性并协同提升力学性能。具体地，为进一步提升 IDNE 杀菌防污能力，通过引入 $\text{Cu}_2\text{O}@\text{Ag}$ 和喜树碱等防污剂赋予了 IDNE 主动杀菌防污功能，制备了 IDNE 双网络弹性体防污材料。无机防污剂 $\text{Cu}_2\text{O}@\text{Ag}$ 的引入使得 IDNE 产生了高分子物理缠结作用，进一步 1.0wt.% $\text{Cu}_2\text{O}@\text{Ag}$ 提升弹性体的韧性至 2.98 kJ/m^2 。有机防污剂 1.5wt.% 喜树碱的引入使得 IDNE 更致密，进一步提升了弹性体的强度至 7 MPa。材料抑菌性能测试表明其 24 h 杀菌率可达到 95% 以上，实现了双网络弹性体防污材料的可控制备。并通过实验方法证明，合适的分散性和配比的纳米粒子引入 $\text{Cu}_2\text{O}@\text{Ag}$ 引入后，纳米粒子形成的缺陷所造成材料耐疲劳性的下降远远小于纳米粒子的引入引起高分子缠结形成的耐疲劳性的上升。

另一方面，本研究中需要从以下方面进一步深入探索。

(1) 本研究仅对掺杂防污剂的 PDMS 样品进行 14 天的实验室海水浸泡。从实验室规模向工程化、工业化应用仍面临诸多挑战。即使在实验室抗菌率达到 99%，在实海挂片实验中其防污效能可能发生衰减效应。因此，本研究需要长期的实海挂样进一步确认对海洋生物污损的抵抗作用。

(2) 本研究可以尝试将喜树碱的“释放抑制”与 $\text{Cu}_2\text{O}@\text{Ag}$ 的“光催化杀菌”一统在相同互穿双网络弹性体体系中。喜树碱作为天然防污剂，可以通过其自身缓释干扰生物附着。已有研究将喜树碱接枝到丙烯酸硅烷酯树脂侧链，在仅 1% 含量下就实现了 76.5% 和 79.3% 的藻类抑制率，且对藻类无毒^[37]。喜树碱基涂料在真实海试中，对原位传感器外壳的防污效果超过 4 个月^[38]。 Ag 的引入能提升 Cu_2O 的光催化效率，产生更多活性氧 (ROS) 来杀灭微生物。

(3) 探索“双网络-防污剂”的界面工程的可行性。将无机或天然防污剂与互穿双网络的结合方式可以提供防污效果的持久性。可以尝试将化学键合与物理掺杂向结合的方式共同生物防污。喜树碱可以像现有研究那样，先制成可聚合的喜树碱基单体（如 CM），再与甲基丙烯酸酯共聚，将防污剂直接“长”在

PMA 网络上。这比物理掺杂更持久，能避免防污剂的快速流失^[37]。Cu₂O@Ag 纳米颗粒容易团聚和沉降，利用 PMA 链上的酯基或羧基（如果部分水解）尝试与 Cu₂O@Ag 纳米颗粒表面产生配位作用，可以实现均匀分散和牢固锚定，避免形成孤岛式的防污剂聚集区。

参考文献

- [1] Qian P Y, Lau S C, Dahms H U, et al. Marine biofilms as mediators of colonization by marine macroorganisms: implications for antifouling and aquaculture [J]. *Marine Biotechnology*, 2007, 9(4): 399-410.
- [2] Schultz M P, Bendick J A, Holm E R, et al. Economic impact of biofouling on a naval surface ship [J]. *Biofouling*, 2011, 27(1): 87-98.
- [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] Thomas K V. The environmental fate and behaviour of antifouling paint booster biocides: a review [J]. *Biofouling*, 2001, 17(1): 73-86.
- [5] Thomas K V, Fileman T W, Readman J W, et al. Antifouling paint booster biocides in the UK coastal environment and potential risks of biological effects [J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2001, 42(8): 677-688.
- [6] Alzieu C L, Sanjuan J, Deltreil J P, et al. Tin contamination in Arcachon Bay: effects on oyster shell anomalies [J]. *Marine Pollution Bulletin*, 1986, 17(11): 494-498.
- [7] Li Y, Ning C. Latest research progress of marine microbiological corrosion and bio-fouling, and new approaches of marine anti-corrosion and anti-fouling [J]. *Bioactive Materials*, 2019, 4: 189-195.
- [8] Railkin A. Marine biofouling: colonization processes and defenses [M]. 2003.
- [9] Lenhart T R, Duncan K E, Beech I B, et al. Identification and characterization of microbial biofilm communities associated with corroded oil pipeline surfaces [J]. *Biofouling*, 2014, 30(7): 823-835.
- [10] Castaneda H, Benetton X D. SRB-biofilm influence in active corrosion sites formed at the steel-electrolyte interface when exposed to artificial seawater conditions [J]. *Corrosion Science*, 2008, 50(4): 1169-1183.
- [11] Blackwood D J, Lim C S, Teo S L M, et al. Macrofouling induced localized corrosion of stainless steel in Singapore seawater [J]. *Corrosion Science*, 2017, 129: 152-160.
- [12] Liu H, Xu D, Wu Y, et al. Research progress in corrosion of steels induced by sulfate reducing bacteria [J]. *Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection*, 2015, 27: 409-418.
- [13] Wake H, Takahashi H, Takimoto T, et al. Development of an electrochemical antifouling system for seawater cooling pipelines of power plants using titanium [J]. *Biotechnology and Bioengineering*, 2006, 95(3): 468-473.
- [14] 朱素兰, 侯保荣, 张经磊, 等. 海水中金属设施防腐、防海洋生物污损及检测技术研究 [J]. *海洋科学集刊*, 2001(00): 136-140.
- [15] Piola R E, Dafforn K A, Johnston E L. The influence of antifouling practices on marine invasions [J]. *Biofouling*, 2009, 25(7): 633-644.
- [16] Selim M S, Shenashen M A, El-Safty S A, et al. Recent progress in marine foul-release polymeric nanocomposite coatings [J]. *Progress in Materials Science*, 2017, 87: 1-32.
- [17] 陈守刚, 李文, 王巍. 海洋防污抗菌功能材料 [M]. 北京: 科学出版社, 2021.
- [18] 谢庆宜, 马春风, 张广照. 海洋防污材料 [J]. *科学*, 2017, 9(1).
- [19] Grozea C M, Walker G C. Approaches in designing non-toxic polymer surfaces to deter marine biofouling [J]. *Soft Matter*, 2009, 5(21): 4088-4100.
- [20] Chambers L D, Stokes K R, Walsh F C, et al. Modern approaches to marine antifouling coatings [J]. *Surface and Coatings Technology*, 2006, 201(6): 3642-3652.

- [21] Liang H, Kuang Q, Hu C, et al. Construction of durable superhydrophobic and anti-icing coatings via incorporating boroxine cross-linked silicone elastomers with good self-healability [J]. *Soft Matter*, 2022, 18(43): 8238-8250.
- [22] Legg M, Yucel M K, Garcia De Carellan I, et al. Acoustic methods for biofouling control: a review [J]. *Ocean Engineering*, 2015, 103: 237-247.
- [23] 叶章基, 陈珊珊, 吴堃, 等. 主链降解型聚丙烯酸硅烷酯基自抛光防污涂料的研制 [J]. *涂料工业*, 2018, 48(07): 25-32.
- [24] Dahms H U, Dobretsov S. Antifouling compounds from marine macroalgae [J]. *Marine Drugs*, 2017, 15(9): 265.
- [25] Li X, Gou J, Feng H, et al. Improved antifouling ability for double-network hydrogel coatings with excellent elastic and toughness under marine tidal environment [J]. *Advanced Engineering Materials*, 2023, 25(10): 2201801.
- [26] Feng H, Wang W, Wang T, et al. Preparation of dynamic polyurethane networks with UV-triggered photothermal self-healing properties based on hydrogen and ion bonds for antibacterial applications [J]. *Journal of Materials Science & Technology*, 2023, 133: 89-101.
- [27] Feng H, Wang T, Wang W, et al. High efficiency photothermal cyclic self-healing antibacterial coating based on in-situ dual-functional BiOI@Bi₂S₃ [J]. *Journal of Materials Science & Technology*, 2024, 173: 121-136.
- [28] Hao X, Yan W, Yang J, et al. Matrine@chitosan-D-proline nanocapsules as antifouling agents with antibacterial properties and biofilm dispersibility in the marine environment [J]. *Frontiers in Microbiology*, 2022, 13.
- [29] Kong D, Ma C, Wang W, et al. Two birds with one stone: interfacial controls and pH response for long-term and high-efficiency Cu₂O antibacterial materials [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 427: 131734.
- [30] Borkow G, Gabbay J. Putting copper into action: copper-impregnated products with potent biocidal activities [J]. *The FASEB Journal*, 2004, 18(14): 1728-1730.
- [31] 黄晓迪. 氧化亚铜-单宁酸粒子基复合水凝胶制备及防污性能研究 [D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2018.
- [32] Yang Z, Ma C, Wang W, et al. Fabrication of Cu₂O-Ag nanocomposites with enhanced durability and bactericidal activity [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2019, 557: 156-167.
- [33] Jing H L N, Zhang Q. Epitaxial growth of Cu₂O on Ag allows for fine control over particle geometries and optical properties of Ag-Cu₂O core-shell nanoparticles [J]. *Applied Physics Letters*, 2014, 118: 19948-19963.
- [34] Wu G J X, Yu L. Synthesis and quantum chemical calculation of benzamide derivatives containing capsaicin and their bacteriostatic and antifouling properties [J]. *Journal of the Chinese Chemical Society*, 2015, 62: 861-870.
- [35] Kong D, Ma C, Wang W, et al. Two birds with one stone: Interfacial controls and pH response for long-term and high-efficiency Cu₂O antibacterial materials [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 427: 131734.
- [36] Hao X, Chen S, Zhu H, et al. The Synergy of Graphene Oxide and Polydopamine Assisted Immobilization of Lysozyme to Improve Antibacterial Properties [J]. *Chemistry Select*, 2017, 2(6): 2174-2182.
- [37] 王晶晶等, 喜树碱基丙烯酸树脂的制备与防污性能的研究, *涂料工业*, 第 55 卷第 6 期, 2025 年 6 月

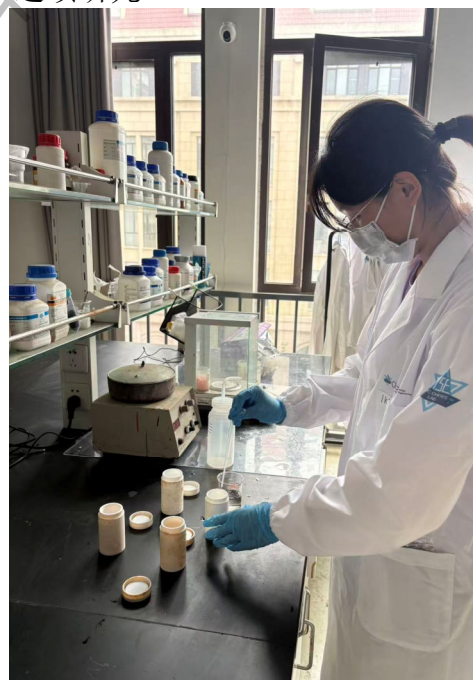
- [38] Hao H, Liu P, Su P, et al. Sea-trial research on natural product-based antifouling paint applied to different underwater sensor housing materials [J]. *International Biodeterioration & Biodegradation*, May 2022, Article: 105400, Volume 170.

2026 S.-T. Yau High School Science Award
仅用于2026丘成桐中学科学奖论文公示

致 谢

研究背景与选题来源

我在高一时荣幸入选了 2025 年“北京青少年科技后备人才早期培养计划”进行材料化学方面的研究，这为我打开了化学领域的学术视野。随着对科研认知的不断深入，我愈发感受到科研就是一种解决实际生活问题的有力方法。作为一名青岛人，我非常热爱帆船运动，尽管在北京求学，每年暑假我都会回到青岛出海。在一次航行后，当我费时费力地用巨大的百洁布清理船底时，我意识到这是一个亟待改进的痛点。结合在后备人才计划中积累的实验经历，我尝试从材料学的角度进行思考。通过自主查阅文献，我了解到海洋防污技术能够很好地解决这一问题。我不满足于仅停留在理论层面，而是渴望亲自动手将其转化为现实。受限于实验室资源，我作为学校化学社团社长，带领了社员进行了海洋防污方向的实践，选题定位于壳聚糖与海藻酸钠的水凝胶防污材料初步制备，带领学校同学们进行化学应用的探索。因为希望取得进一步专业的指导，我主动联系了中国海洋大学的陈守刚教授，并有幸进入课题组实验室开展了这项研究。



导师和老师们对我的指导

本项目的顺利推进，离不开多位老师在各个研究阶段的倾力相助与耐心引导。

理论与选题指导：中国海洋大学的陈守刚教授在项目中为我提供了关键的理论支撑与选题方向。他引导我将生活中的发现转化为严谨的科学问题，为整个研究奠定了坚实的学术基础。

实验探究阶段：课题组的董丽婷老师对我进行了细致入微的实验操作指导。在她的严格监督与悉心护航下，我才得以安全、规范地开展各项复杂的实验，确保了研究全程的顺利推进。

数据分析与论文写作：学校的孔娴静老师在研究的后期给予了我极大的支持。她不仅指导我如何科学地处理分析数据和撰写学术论文，还帮助我逐步跨越了高中生与大学科研环境之间的壁垒，顺利完成了从实验结果到实际学术产出的关键转化。

研究结语

作为一名水手，也作为一名热爱化学的科研新人，我无比感恩这段跨越海洋与实验室的经历。我更加认识到，科学源自现实生活，最终也要回馈生活。依靠严谨的科学思维，每个科研人都尝试切实地去改善这个我们所热爱的世界。

在此，我对所有指导和帮助过我的老师、家人以及同行者致以最诚挚的谢意。感谢你们的包容与引导，让我领略了科学真正的温度与力量。