

载银自抛光/低表面能环保涂层的制备 及其耐微生物附着性能研究

董耀华, 郭娜, 刘涛, 董丽华, 尹衍升

(上海海事大学 海洋科学与工程学院, 上海 201306)

摘要: 目的 制备一种新型绿色环保的耐海洋微生物附着涂层。方法 通过聚硅氧烷(有机硅)改性丙烯酸树脂,合成以硅氧烷为侧链,丙烯酸树脂为主链的有机硅改性丙烯酸树脂。利用聚多巴胺的粘附性和还原性,制备二氧化硅/聚多巴胺/纳米银($\text{SiO}_2/\text{PD}/\text{Ag}$)纳米复合材料。以制备的有机硅改性丙烯酸树脂为成膜物,以载银纳米颗粒为杀菌剂,制备耐微生物附着环保涂层。通过傅里叶红外光谱仪(FT-IR)和接触角检测仪(CA)分别对有机硅改性丙烯酸树脂的Si—O基团和接触角作表征,通过透射电子显微镜(TEM)表征 $\text{SiO}_2/\text{PD}/\text{Ag}$ 的制备过程,通过水解率和细菌附着等实验评价涂层的防污性能。结果 Si—O—Si和Si—O—C的接入使得丙烯酸树脂改性后的接触角从 72° 提高到 96° 。 $\text{SiO}_2/\text{PD}/\text{Ag}$ 是一种特殊“核-壳-卫星”结构的载银纳米颗粒,纳米银均匀分散在 SiO_2 的表面。涂层的水解性能良好,水解率为 $1.03\text{ }\mu\text{m}/\text{d}$,杀菌剂分散均匀。结论 该涂层通过自抛光和低表面能双重物理抑菌作用和纳米银的杀菌作用,能有效抑制海洋微生物在试样表面的附着。

关键词: 自抛光;低表面能;涂层;纳米银;微生物

中图分类号: TG174.46

文献标识码: A

文章编号: 1001-3660(2015)03-0100-07

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2015.03.017

Research on the Preparation of Ag-loaded Self-polishing/Low Surface Energy Coating and Its Antifouling Ability

DONG Yao-hua, GUO Na, LIU Tao, DONG Li-hua, YIN Yan-sheng

(College of Marine Science and Engineering, Shanghai Maritime University, Shanghai 201306, China)

ABSTRACT: **Objective** To prepare a novel green antifouling coating against marine microorganisms. **Methods** Acrylic resin was modified by polysiloxane (silicone), and silicone-modified acrylic resin with acrylic resin as the backbone and siloxane as the side chain was synthesized. Silica/polydopamine/silver ($\text{SiO}_2/\text{PD}/\text{Ag}$) nanocomposites were prepared taking advantage of the adhesive and reductive properties of polydopamine. The green antifouling coating was prepared by taking the modified acrylic resin as the ma-

收稿日期: 2015-01-08; 修订日期: 2015-02-19

Received: 2015-01-08; Revised: 2015-02-19

基金项目: 国家重点基础研究发展计划(973计划, 2014CB643306)

Fund: Supported by the National Basic Research Program of China (2014CB643306)

作者简介: 董耀华(1983—),男,湖北人,博士,主要研究方向为金属表面腐蚀与防护。

Biography: DONG Yao-hua(1983—), Male, from Hubei, Ph. D., Research focus: corrosion protection and surface technology of metals.

通讯作者: 尹衍升(1956—),男,教授,主要研究方向为海洋材料的腐蚀与防护。

Corresponding author: YIN Yan-sheng(1956—), Male, Professor, Research focus: corrosion and protection of marine materials.

trix material and mixing with silica/polydopamine/silver ($\text{SiO}_2/\text{PD}/\text{Ag}$) nanocomposites as bactericide. The Si—O group and contact angle of the silicone-modified acrylic resin were characterized by Fourier transform infrared spectrometer (FT-IR) and contact angle detector (CA), respectively, the preparation process of $\text{SiO}_2/\text{PD}/\text{Ag}$ was characterized by transmission electron microscope (TEM), and the antifouling property of the coating was investigated by hydrolysis rate and bacterial adhesion. **Results** The introduction of Si—O—Si and Si—O—C increased the contact angle of the modified acrylic resin from 72° to 96° . $\text{SiO}_2/\text{PD}/\text{Ag}$ is a special silver nanoparticle with "core-shell-satellite" structure, and the silver nanoparticles were evenly distributed on the surface of SiO_2 . The coating had a good hydrolysis performance, with a hydrolysis rate of $1.03 \mu\text{m}/\text{d}$, and the bactericide was distributed evenly. **Conclusion** The coating had double physical antibacterial property through self-polishing and low surface energy, and the silver nanoparticles also had sterilizing property, and could therefore effectively inhibit the adhesion of marine microorganisms on the sample surface.

KEY WORDS: self-polishing; low surface energy; coating; Ag NPs; microbe

海洋微生物活性所引起的微生物腐蚀 (Microbially-Influenced Corrosion, MIC) 已经被公认为船舶及海洋工程用结构钢腐蚀破坏的重要形式之一^[1-3]。考虑到微生物膜是微生物腐蚀发生的必要条件,因此防止和控制微生物在材料表面的附着和生长是解决 MIC 的有效途径。就目前技术而言,防止微生物附着的主要方法是在材料表面涂装防污涂层,其中最常见的涂层包括低表面能涂层和无锡自抛光涂层。

低表面能涂层的表面自由能较低,附着力较小,浸入液体后与液体表面的接触面积较小,悬浮在海水中的生物体很难附着在其表面,从而起到保护材料的作用^[4]。单纯的低表面能涂层却存在应用上的不足,因为它需人工定期清理材料表面,而且附着生物一旦长大则很难除去,清理过程耗时、耗力,同时也会破坏漆膜^[5],因此其应用受到了很大的局限性。

对于自抛光涂层而言,目前 80% 的无锡自抛光涂层采用可溶或可水解的基料(如丙烯酸)配合 Cu_2O 防污剂。其工作原理是通过海水的作用,基料缓慢消蚀,不断露出新表面,释放防污剂,从而使涂膜保持光滑和防污性,起到抑制微生物附着的作用^[6]。尽管 Cu_2O 与有机锡相比,毒性要小很多,但其对某些鱼类和鲸等海洋生物的毒性指标仍然大于 24 h ^[7-8]。因此探索使用无毒或低毒的防污剂替代 Cu_2O 势在必行。

目前,随着纳米技术的发展,对环境无毒或低毒的纳米银已经广泛应用在医疗健康、食品包装和纺织纤维等各个领域^[9-10]。虽然纳米银的抑菌能力很强,但尚无法在耐微生物附着涂层中得到实际应用。其主要原因是纳米银容易团聚,与有机材料的混溶性差,不易在涂层中均匀分散^[11]。

由此可见,以上 3 种技术各有优势,也各有不足,能否把三者有机结合,取长补短,是文中研究的重点。利用聚硅氧烷(有机硅)改性丙烯酸树脂,合成以硅氧

烷为侧链,丙烯酸树脂为主链的有机硅改性丙烯酸树脂。聚硅氧烷具有低表面能,聚丙烯酸是自抛光涂层的主要基料,两者的聚合使得改性后的树脂兼具低表面能和自抛光双重作用。最后在树脂中添加载银二氧化硅/聚多巴胺/纳米银 ($\text{SiO}_2/\text{PD}/\text{Ag}$) 纳米复合材料,制备出具有自抛光和低表面能双重作用的载银环保耐微生物附着涂层。

1 实验

1.1 有机硅改性丙烯酸树脂制备

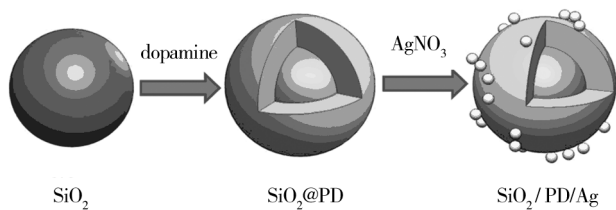
首先,将甲基丙烯酸甲酯(MMA)、丙烯酸丁酯(BA)、丙烯酸 β -羟乙酯(β -HEA)和丙烯酸(AA)按一定配比混合,在引发剂的作用下,通过自由基聚合反应,合成含羟基的丙烯酸聚合物。然后,将正硅酸乙酯(TEOS)与乙醇混合,在 HCl 的催化下,通过部分水解缩聚反应,合成聚硅氧烷。最后通过丙烯酸聚合物中的羟基与聚硅氧烷中未水解的官能团进行脱醇反应,合成以硅氧烷为侧链,丙烯酸树脂为主链的有机硅改性丙烯酸树脂。

1.2 $\text{SiO}_2/\text{PD}/\text{Ag}$ 杀菌剂的制备

将 0.06 g 多巴胺溶解在 30 mL 的 Tris-HCl 溶液 ($10 \text{ mmol}/\text{L}$, $\text{pH}=8.5$) 中,并加入 0.05 g SiO_2 纳米颗粒。在 25°C 条件下磁力搅拌 20 h ,随后缓慢滴入 5 mL AgNO_3 溶液 ($20 \text{ mmol}/\text{L}$),继续磁力搅拌 4 h ,最后依次离心、清洗、干燥,得到 $\text{SiO}_2/\text{PD}/\text{Ag}$ 纳米复合颗粒。其工艺流程如图 1 所示。

1.3 载银自抛光/低表面能涂层的制备

将有机硅改性丙烯酸树脂和载银杀菌剂按照一定比例混合,其中银的质量分数控制在 0.3% 左右。

图1 $\text{SiO}_2/\text{PD}/\text{Ag}$ 纳米复合颗粒制备工艺流程Fig. 1 Technical flow chart of preparation for $\text{SiO}_2/\text{PD}/\text{Ag}$ nano-composites

试验或使用时,将其喷涂在材料表面,形成以有机硅改性丙烯酸树脂为成膜物,以载银纳米颗粒为杀菌剂的载银自抛光/低表面能涂层,即耐微生物附着涂层。

1.4 涂层的性能检测

1.4.1 树脂表征

采用傅里叶红外光谱仪 (FT-IR, Vertex70, 美国) 对合成的有机硅改性丙烯酸树脂进行红外光谱分析,扫描范围在 $400 \sim 4000 \text{ m}^{-1}$ 之间。采用接触角测试仪 (CA, JC2000D1, 中国) 测量树脂成膜后样品表面的接触角。测量时,将水滴小心地滴在固体表面形成液滴,并在 30 s 内完成测量,最终所得数据为 10 个读数的平均值。所有测量均在室温下进行。

1.4.2 $\text{SiO}_2/\text{PD}/\text{Ag}$ 的表征

采用扫描电镜 (SEM, JSM7500F, 日本)、透射电镜 (TEM, JEM2100F, 日本) 等表征手段对实验制备的载银纳米颗粒 ($\text{SiO}_2/\text{PD}/\text{Ag}$) 进行形貌观察,通过 X 射线衍射仪 (XRD, X'Pert PRO, 荷兰) 测试判断纳米颗粒的晶相结构。对于载银纳米复合颗粒的银含量,将通过微波消解后,使用等离子体发射光谱仪 (ICP-OES, Optima8000, 美国) 进行测量。

1.4.3 水解率及杀菌剂释放动力学曲线测定

涂层的水解率决定了涂层需要喷涂的厚度、杀菌剂的释放速度以及服役期,其测试方法按照 Yoichi 等人^[12]提出的浸泡烘干法进行。采用 ICP-OES 测定涂层在纯水中不同浸泡时间后,溶液中银离子的浓度。

1.4.4 微生物附着实验

将一批 $10 \text{ mm} \times 10 \text{ mm} \times 3 \text{ mm}$ 的 DH32 钢样表面依次用 300#, 600#, 800# 和 1200# 的 SiC 砂纸打磨,然后用丙酮超声除油,乙醇冲洗。待其干燥后,在试样表面分别喷涂丙烯酸树脂 (S_2)、改性丙烯酸树脂 (S_3) 以及载银自抛光/低表面能涂层 (S_4)。待涂层干燥后,将试样分别悬挂在预先使用 2216E 培养基培养的需

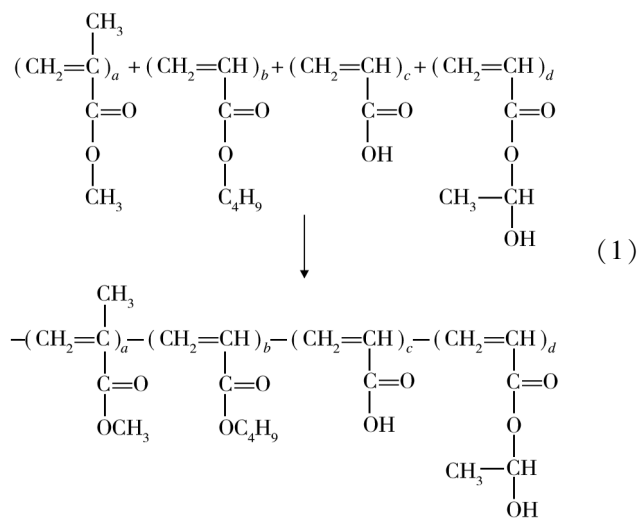
钠弧菌菌液 ($O. D._{600 \text{ nm}} = 1.0$) 中,一段时间后取出。首先用 PBS 缓冲液冲洗试样表面,去除表面未附着的细菌,然后将试样用 0.1% (质量分数) 吡啶橙的 PBS 溶液染色 15 min,并使用倒置荧光显微镜观测表面。实验以表面未进行任何防护处理的试样作为对照 (S_1)。需钠弧菌是一种在海洋和河口环境普遍存在的固氮类细菌,其在海洋中分布较广,最关键的是它极易在材料表面形成生物膜。

参照 GB 5370—85 中所述试验方法在东海海域进行实海挂片测试。DH32 试样规格为 $200 \text{ mm} \times 10 \text{ mm} \times 3 \text{ mm}$,实海挂片前用 240 目的砂纸打磨试样表面,然后涂刷一层环氧富锌底漆后方可使用。将涂刷底漆后的试样表面分别喷涂丙烯酸树脂 (T_2)、有机硅改性丙烯酸树脂 (T_3) 和载银自抛光/低表面能涂层 (T_4),然后浸于海水全浸区进行浸泡试验,定期考察涂层表面生物以及藻类微生物附着情况。实验以仅涂刷了一层底漆的试样作为对照 (T_1)。

2 结果与讨论

2.1 树脂的制备及表征

为了制备兼有自抛光和低表面能双重作用的防污树脂,首先将 MMA, BA, β -HEA 和 AA 按一定配比混合,在引发剂过氧化苯甲酰的作用下,通过自由基聚合反应,合成含羟基的丙烯酸聚合物,其反应机理见式(1)。然后将 TEOS 与乙醇混合,在 HCl 的催化下,通过部分水解缩聚反应,合成聚硅氧烷。最后通过丙烯酸聚合物中的羟基与聚硅氧烷中未水解的官能团进行脱醇反应,合成以硅氧烷为侧链,丙烯酸树脂为主链的有机硅改性丙烯酸树脂,其反应机理见式(2)。



附或沉积在很多材料上^[15],因此能在 SiO₂ 表面形成一层均匀的 PD 层,其厚度约为 50 nm。这层表面的 PD 还可以作为还原剂^[16],将 AgNO₃ 在其表面原位还原成 Ag NPs,并均匀粘附在 PD 表面,形成 SiO₂/PD/Ag 独特的“核-壳-卫星”结构(如图 4c 所示),从而有效防止了 Ag NPs 的团聚。同时由于 PD 是一种亲油性的高聚物,这使 SiO₂/PD/Ag 能在树脂中均匀分散。

所制备的 SiO₂/PD/Ag 的 X 射线衍射图谱如图 5a 所示,可以看出,在 2θ 为 20°~85°之间有 5 个衍射

峰。通过与标准谱图对照,它们分别对应于面心立方相金属银(111),(200),(220),(311),(222)等 5 个晶面的衍射峰,图谱无其他杂质峰,这说明所制备的纳米颗粒表面为立方结构的单相纳米银。此外,由于使用的 SiO₂ 和形成的 PD 并非晶体,所以 SiO₂/PD/Ag 的 X 射线衍射图谱中并未发现它们的存在,但其 EDX 谱图(如图 5b 所示)证实了纳米复合颗粒中 Ag, Si, O, C 的存在。此外,根据 ICP-OES 的测定结果,该载银纳米复合颗粒中银的质量分数为 5.92%。

2.3 涂层水解率及杀菌剂释放动力学曲线测定

载银自抛光/低表面能涂层是通过基料的水解平稳地释放出杀菌剂,从而达到抑制微生物附着的目的,因此其水解速度决定了涂层中载银杀菌剂的渗出率和防污期效。经浸泡烘干法测定,载银自抛光/低表面能涂层的水解率为 1.03 μm/d。其水解机理是通过有机硅改性丙烯酸树脂中的 Si—O—C 在海水中逐渐水解形成亲水性基团,使得树脂逐渐消蚀。

载银自抛光/低表面能涂层银离子释放曲线如图 6 所示。由图 6 可见,在浸泡的前 4 天,溶液中银离子浓度逐渐提高。随着浸泡时间的延长,纳米银被氧化成银离子释放到溶液中的整体速度趋于平稳,其质量浓度从第 6 天开始基本稳定在 2.858 μg/cm² 左右。由此可见,载银杀菌剂在树脂分散均匀,涂层的水解特性良好。

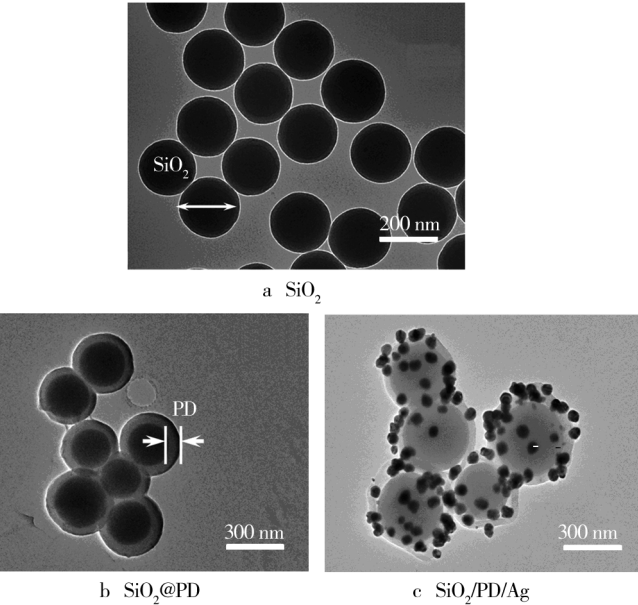


图 4 TEM 照片
Fig. 4 The TEM images

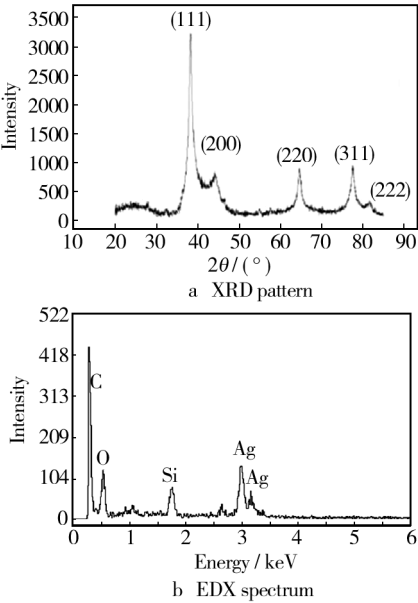


图 5 SiO₂/PD/Ag 复合纳米颗粒的 XRD 和 EDX 谱图
Fig. 5 XRD pattern and EDX spectrum of the SiO₂/PD/Ag nano-composites

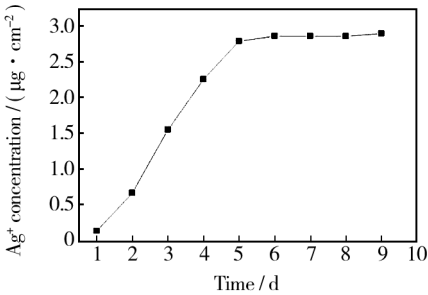


图 6 银离子释放动力学曲线
Fig. 6 Release rate of silver ions

2.4 表面抗附着性能研究

不同涂层的试样浸泡在菌液中 7 天后的荧光照片如图 7 所示。可以看出,对于表面没有做任何防护处理的试样(S₁),细菌基本布满整个试样表面(如图 7a 所示);对于表面涂有丙烯酸树脂的试样(S₂),其表面细菌附着量比 S₁ 略微稀疏,但仍有大量细菌附着(图 7b 所示),这说明仅靠丙烯酸树脂不能较好地抑制微生物附着。表面喷涂有机硅改性丙烯酸树脂

的试样(S_3)在菌液中浸泡 7 天后的表面荧光照片如图 7c 所示,较 S_2 来看,其表面细菌附着明显稀疏。这说明通过有机硅改性后的丙烯酸树脂,其抑制微生物附着效果好于改性前,进而也证明了 Si—O 的接枝成功,使改性后的丙烯酸具有低表面能和自抛光的特点,增强了其抑制细菌附着的效果。表面涂有载银自抛光/低表面能涂层试样(S_4)的表面荧光照片如图 7d 所示,可以看出,试样表面的细菌附着量较其他试样的优势最为显著,只有零星的细菌附着。这一现象说明在涂层中纳米银的释放,起到了良好的杀菌效果。

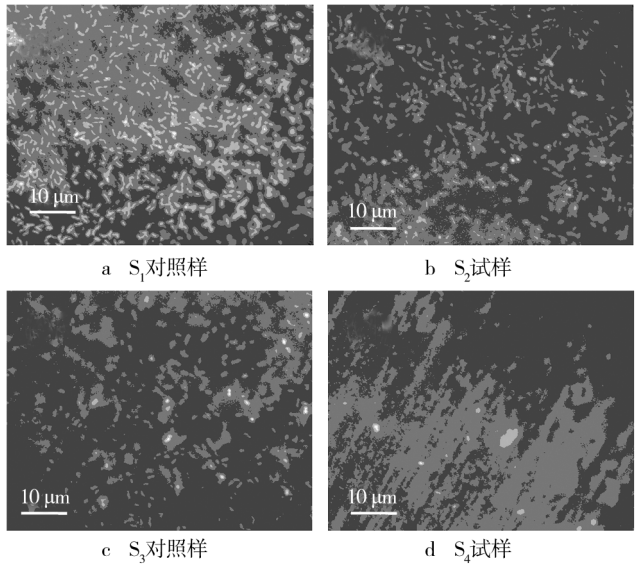


图 7 不同涂层的试样浸泡在菌液中不同时间后的荧光照片
Fig. 7 The fluorescence staining images of (a) S_1 , (b) S_2 , (c) S_3 and (d) S_4 immersed in bacterial cultures for different duration

2.5 实海挂片分析

将表面经不同防护处理后的各组试样浸于海水全浸区进行浸泡试验, 12 个月后考察各试样涂层表面生物以及藻类微生物附着情况, 实验结果如图 8 所示。

对于表面仅涂刷了一层环氧富锌底漆的 T_1 试样 (如图 8a 所示), 浸泡 12 个月后, 涂层表面完全被绿色的藻类及生物幼虫覆盖。由于锈层较厚, 划痕较多, 目视无法区分幼虫是附着于基材还是涂层表面。表面喷涂丙烯酸树脂的试样 T_2 (如图 8b 所示), 其涂层表面污损也较为严重, 也基本被石灰虫覆盖, 而且有贝类幼虫附着。表面喷涂有机硅改性丙烯酸的试样 T_3 (如图 8c 所示), 其表面藻类及生物幼虫覆盖也较为严重。对于表面喷涂载银自抛光/低表面能涂层的试样 T_4 (如图 8d 所示), 其涂层表面有少量可见藻

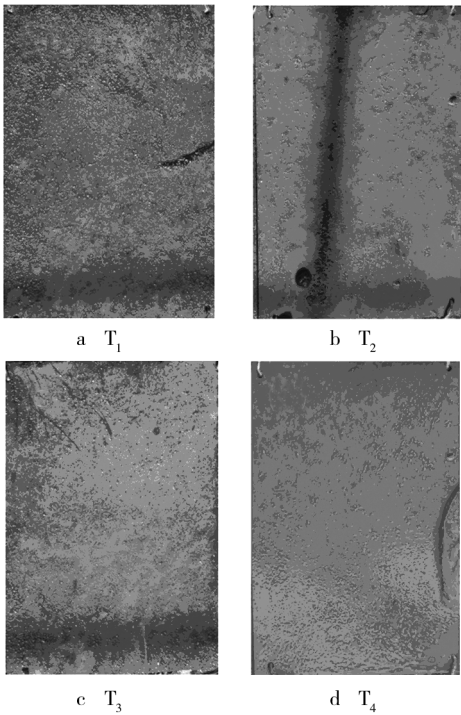


图 8 试样实海挂片结果
Fig. 8 Results of seawater test of (a) T_1 , (b) T_2 , (c) T_3 and (d) T_4

类附着, 但整体防污效果最好, 这说明制备的载银自抛光/低表面能涂层防污性能良好, 满足防污涂层的基本要求。

综合上述结果, 可以发现, 三种涂层的耐微生物附着能力从弱到强依次是丙烯酸树脂、有机硅改性丙烯酸树脂、载银自抛光/低表面能涂层。单纯的丙烯酸树脂防微生物附着效果并不理想。有机硅改性丙烯酸虽然通过 Si—O—C 和 Si—O—Si 的接枝降低了丙烯酸的表面自由能, 使树脂兼有自抛光和低表面能双重作用, 在一定程度上提高了抑制细菌附着的能力, 但仅靠其物理防污手段, 还达不到良好的抑菌效果。载银自抛光/低表面能涂层不仅兼具有机硅改性丙烯酸自抛光和低表面的双重作用, 而且还引入了纳米银作为杀菌剂, 使试样表面更不易附着细菌, 即便附着上的细菌, 也会因纳米银的存在而死亡, 从而降低其附着力进而逐脱落。由此可见, 载银自抛光/低表面能涂层达到了预期防护效果。

3 结论

1) 用经正硅酸乙酯水解缩聚反应得到的聚硅氧烷 (有机硅) 改性, 由多种丙烯酸单体通过自由基聚合反应得到的羟基丙烯酸聚合物, 可以形成以硅氧烷为

侧链,丙烯酸树脂为主链的有机硅改性丙烯酸树脂。其改性接枝机理是有机硅分子中的 $\text{Si}-\text{O}-\text{C}_2\text{H}_5$ 与丙烯酸树脂中的 $-\text{OH}$ 发生置换,被接枝到羟基丙烯酸树脂的侧链上,形成了实验预期的有机硅改性丙烯酸树脂。

2) 通过制备“核-壳-卫星”结构的载银纳米颗粒 ($\text{SiO}_2/\text{PD}/\text{Ag}$),解决了纳米银容易团聚且不易在有机物中均匀分散问题。

3) 以有机硅改性丙烯酸树脂为成膜物,以载银纳米颗粒为杀菌剂,制备的耐微生物附着涂层具有自抛光和低表面能双重物理抑菌作用和纳米银的杀菌作用,能有效抑制微生物在试样表面的附着。

参考文献

- [1] ZHENG B J, ZHAO Y, XUE W B, et al. Microbial Influenced Corrosion Behavior of Micro-arc Oxidation Coating on AA2024[J]. Surface & Coatings Technology, 2013, 216: 100—105.
- [2] WHITFIELD M J, BONO D, WEI L, et al. High-throughput Corrosion Quantification in Varied Microenvironments[J]. Corros Sci, 2014, 88: 481—486.
- [3] WAKAI S, ITO K, IINO T, et al. Corrosion of Iron by Iodide-Oxidizing Bacteria Isolated from Brine in an Iodine Production Facility[J]. Microb Ecol, 2014, 68(3): 519—527.
- [4] 仇伟,刘见祥,曾舒,等.超疏水涂料的制备及其防覆冰性能[J].表面技术,2012,41(6):108—110.
QIU Wei, LIU Jian-xiang, ZENG Shu, et al. Preparation and Anti-icing Properties of Superhydrophobic Coating[J]. Surface Technology, 2012, 41(6): 108—110.
- [5] 史航,陈晓蕾,石建高,等.新型海洋防附着涂层的制备及释放研究[J].涂料工业,2009,39(3):10—13.
SHI Hang, CHEN Xiao-lei, SHI Jian-gao, et al. Preparation of Novel Antifouling Marine Coatings and Research on Leaching of NaPT Antifouling Compound[J]. Paint & Coatings Industry, 2009, 39(3): 10—13.
- [6] 周海晖,许岩,罗胜联,等.我国防腐蚀涂料的现状及其发展[J].表面技术,2002,31(1):5—8.
ZHOU Hai-hui, XU Yan, LUO Sheng-lian, et al. Present Situation and Development of Anticorrosion Coatings in Our Country[J]. Surface Technology, 2002, 31(1): 5—8.
- [7] PRAMANIK A, LAHA D, BHATTACHARYA D, et al. A Novel Study of Antibacterial Activity of Copper Iodide Nanoparticle Mediated by DNA and Membrane Damage[J]. Colloids and Surfaces B, Biointerfaces, 2012, 96: 50—55.
- [8] GIANNOUSI K, SARAFIDIS G, MOURDIKODIS S, et al. Selective Synthesis of Cu_2O and $\text{Cu}/\text{Cu}_2\text{O}$ NPs: Antifungal Activity to Yeast *Saccharomyces Cerevisiae* and DNA Interaction[J]. Inorg Chem, 2014, 53(18): 9657—9666.
- [9] SHRIVASTAVA S, BERA T, ROY A. Characterization of Enhanced Antibacterial Effects of Novel Silver Nanoparticles[J]. Nanotechnology, 2007, 18: 9—13.
- [10] YUAN J P, LI W. Antibacterial 316L Stainless Steel Containing Silver and Niobium[J]. Rare Metal Mat Eng, 2013, 42(10): 2004—2008.
- [11] LIONG M, FRANCE B, BRADLEY K A. Antimicrobial Activity of Silver Nanocrystals Encapsulated in Mesoporous Silica Nanoparticles[J]. Adv Mater, 2009, 21: 1684—1687.
- [12] Y Y, H Y, C K. A New Antifouling Paint Based on a Zinc Acrylate Copolymer[J]. Prog Org Coat, 2001, 42: 150—158.
- [13] LIU T, YIN B, HE T, et al. Complementary Effects of Nanosilver and Superhydrophobic Coatings on the Prevention of Marine Bacterial Adhesion[J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2012, 4(9): 4683—4690.
- [14] REN J, HAN P P, WEI H L, et al. Fouling-Resistant Behavior of Silver Nanoparticle-Modified Surfaces against the Bioadhesion of Microalgae[J]. Acs Applied Materials & Interfaces, 2014, 6(6): 3829—3838.
- [15] DONG Y, LIU T, SUN S, et al. Preparation and Characterization of SiO_2 /Polydopamine/Ag Nanocomposites with Long-term Antibacterial Activity[J]. Ceram Int, 2014, 40(4): 5605—5609.
- [16] ZHANG L, WU J, WANG Y, et al. Combination of Bioinspiration: a General Route to Superhydrophobic Particles[J]. J Am Chem Soc, 2012, 134(24): 9879—9881.