

碳纤维复合涂层在高压脉冲电场下的杀菌性能研究

杨鹏鹏¹, 吴进怡^{1,2}, 柴柯¹, 林海强¹, 宋春蕾¹

(1. 海南大学 热带岛屿资源先进材料教育部重点实验室, 海口 570228;

2. 中科院海洋研究所 海洋环境腐蚀与生物污损重点实验室, 山东 青岛 266071)

摘要: 目的 研究海洋环境下高压脉冲电场对微生物污损的抑制效果和机理。方法 采用刷涂法制备碳纤维/环氧防腐涂料复合涂层, 研究碳纤维长度和含量对复合涂层的介电性能和表面能的影响以及碳纤维复合涂层在高压脉冲电场作用下的杀菌性能。结果 高频电场下, 碳纤维长度和含量是影响复合涂层介电性能的主要因素, 随着电场强度、频率在设定范围内增加, 涂层的杀菌率显著增大; 而随占空比的增大, 涂层的杀菌率呈先增后减最后趋于平缓的趋势, 占空比为 0.5 时涂层的杀菌率最高达 99.8%。结论 掺杂 0.1% (质量分数) 5 mm 碳纤维的复合涂层介电性能优良。高压脉冲电场对细菌具有良好杀灭效果, 涂层的杀菌率最高可达 99.97%。

关键词: 碳纤维; 脉冲电场; 介电性能; 杀菌性能

中图分类号: TG174.46

文献标识码: A

文章编号: 1001-3660(2015)03-0126-07

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2015.03.022

Research on Bactericidal Properties of Carbon Fiber Composite Coatings in High-voltage Pulse Electric Field

YANG Peng-peng¹, WU Jin-yi^{1,2}, CHAI Ke¹, LIN Hai-qiang¹, SONG Chun-lei¹

(1. Key Laboratory of Ministry of Education for Advanced Materials in Tropical Island Resources, Hainan University, Haikou 570228, China; 2. Key Laboratory of Marine Environmental Corrosion and Bio-fouling, Institute Oceanology of Chinese Academy of Sciences, Qingdao 266071, China)

ABSTRACT: **Objective** To explore the inhibition effects and mechanism of high-voltage pulsed electric field (HPEF) in marine environment on microbial fouling. **Methods** Carbon fiber / epoxy composite anti-corrosion coating was prepared by brushing method, and the effects of the carbon fiber length and content on the dielectric properties and surface energy of the composite coating as

收稿日期: 2015-01-08; 修订日期: 2015-01-28

Received: 2015-01-08; Revised: 2015-01-28

基金项目: 国家自然科学基金重点项目(51261006, 51161007, 50761004); 中国科学院海洋环境腐蚀与生物污损重点实验室开放基金资助(MCKF201403)

Fund: Supported by the National Natural Science Foundation of China (51261006, 51161007, 50761004) and Foundation of Key Laboratory of Marine Environmental Corrosion and Bio-fouling, Institute of Oceanology, Chinese Academy of Sciences (MCKF201403)

作者简介: 杨鹏鹏(1988—), 男, 马鞍山人, 硕士研究生, 主要从事海洋材料的生物腐蚀与防护方面的研究。

Biography: YANG Peng-peng (1988—), Male, from Maanshan, Master graduate student, Research focus: biological corrosion and protection of marine materials.

通讯作者: 吴进怡(1976—), 女, 齐齐哈尔人, 教授, 硕士研究生导师, 主要从事材料的海洋腐蚀与防护、海洋防污损技术、材料的土壤腐蚀与防护、高性能涂料等研究。

Corresponding author: WU Jin-yi (1976—), Female, from Qiqihar, Professor, Master tutor, Research focus: marine corrosion and protection of materials, marine antifouling technique, soil corrosion and protection of materials and high performance coatings.

well as the bactericidal performance of the carbon fiber composite coating in high-voltage pulsed electric field. **Results** The results showed that the carbon fiber length and content were the main factors affecting the dielectric properties of the composite coating under high frequency. With the increase of electric field intensity and frequency within the set range, the sterilization rate of the coating obviously increased, while with the increase of duty cycle, the sterilization rate of the coating first increased and then decreased and finally tended to be stable. When the duty cycle was 0.5, the maximum sterilization rate of 99.8% was reached. **Conclusion** The composite coating with a doping content of 0.1% 5 mm carbon fiber had excellent dielectric properties. High-voltage pulsed electric field had a good killing effect on bacteria and the sterilization rate of the coating could reach 99.97%.

KEY WORDS: carbon fiber; pulsed electric field; dielectric properties; sterilization performance

海洋生物在船舶表面的附着会增加船体的表面粗糙度,增大航行阻力,加速船体的腐蚀,因此在海洋船舶防护领域生物污损备受关注。各国政府和工业界每年花费超过 57 亿美元以防止和控制海洋生物污损^[1-2]。对海洋设施防污采用涂覆防污涂料是经济有效和普遍易行的措施^[3]。

近年来,随着人们对环境问题的重视,对长效、无毒和高性价比的环境友好型海洋防污涂料有着迫切需求。环境友好型海洋防污涂料主要包括仿生涂料、导电涂料、可溶性硅酸盐防污涂料、无锡自抛光涂料、微纳米结构和低表面能防污涂料^[4-6]。导电防污涂料的防污机制有两种:1)在涂料中添加导电材料,并在漆膜表面通入微弱电流,使海水电解形成次氯酸根,达到防污的目的;2)掺杂高分子化合物,配制钢板用防污涂料,无需再通微弱电流,这种涂料使用时需对基体做好绝缘处理,否则会造成严重电解腐蚀。碳纤维(Carbon fiber, CF)掺杂树脂基复合材料不仅可以提高复合材料的力学性能,而且能显著改变复合材料的电性能。由于纤维具有独特的物理化学性质,纤维/有机体是目前用量较大的功能型涂料^[7-8]。

HPEF 技术在食品非热加工领域已经有十分广泛的应用^[9-12]。虽然 HPEF 用于食品灭菌的研究已经取得很大进展,然而这一技术在海洋防污和防腐领域未见报道。本文结合脉冲电场技术,通过掺杂不同含量和长度的 CF 得到具有不同介电性能的复合涂层,然后选择物理化学性能和频响效应更加迅速的复合涂层,探讨 PEF 在海洋领域应用的可行性,考察电压、频率及占空比对涂层杀菌效果的影响。

1 实验

实验选择的衬底为有机玻璃板(100 mm×50 mm×4 mm),参照 GB/T 9271—2008 采用超声波清洗机对衬底进行清洗。取 3,5,7 mm 的 CF 用去离子水反复冲洗,在 50 ℃下真空干燥,按 0.1% (质量分数,下

同),0.3%,0.5%,0.7%,0.9% 与环氧防腐涂料充分混合,用恒温磁力搅拌器在室温下搅拌 20 min,静置 30 min,涂布后室温静置晾干 7 d。采用数字测厚仪测试复合涂层厚度,使其达到 300 μm。

实验用菌种为弧菌,取南海海域天然海水自行分离纯化。2216E 培养基组成为:蛋白胨 5 g,酵母粉 1 g,琼脂粉 20 g,陈海水 1000 ml,pH=7.0。分装置于高压蒸汽灭菌锅 121 ℃灭菌 20 min,凝固备用。实验用海水取自海口市假日海滩海滨浴场,经沙滤净化,海水盐含量为 29.6‰~31.6‰。从弧菌斜面上挑取 2~3 环菌种,加入 200 mL 2216E 液体培养基,培养 24 h 作为实验用菌液。

采用高压脉冲电源设备(DMC-200,大连鼎通科技发展有限公司),最高输出电压为 40 kV,平行平板式电极,电极材料为铜,电极之间采用涂层样品连接(可替换),脉冲波形为方波,其中电压、频率和占空比可调。选取高压脉冲电场处理参数如下:电压 11,13,15,17,19 kV;频率 15.06,17.16,23.15,32.05,53.19 kHz;占空比 0.1,0.3,0.5,0.7,0.9。

在超净台内分别取 0.1 ml 实验菌悬液附着于空白阴性对照样品(编号 A)、未通电对照样(编号 B)、通电样品(编号 C)上,用灭菌镊子夹取灭菌盖玻片覆盖于涂层上,使菌液均匀接触涂层,其中样品 C 附着细菌后进行高压脉冲电场处理。处理后取出分别用 4.9 mL 洗脱液充分冲洗,经灭菌陈海水稀释恰当倍数后,吸取 0.1 mL 置于 2216E 固体培养基平板中,将平板水平移至 30 ℃恒温培养箱中培养 48 h 后,统计其菌落数,每个样平行做 3 次取平均值。同时检测处理前弧菌数目,实验重复 3 次,并且计算相应的杀菌率。

采用 S4800 场发射扫描电子显微镜(Hitachi 公司)观察复合涂层表面的形貌,电子加速电压为 5 kV。采用英国 Renishaw inVia Reflex 显微共聚焦激光拉曼光谱仪对复合涂层经高压脉冲电场作用前后的结构进行分析。实验在室温下进行,采用波长为 785 nm

的氟离子激光器作为入射光源,激光功率为 300 mW,操作过程采用背散射配置,其束斑直径为 1 μm ,扫描范围为 50 ~ 2000 cm^{-1} ,衰减系数为 30%,对通电前后的涂层进行二次扫描检测并叠加。采用 Novocontrol GmbH 的 Concept 40 型宽频介电阻抗谱仪对复合涂层介电性能进行分析,频率范围为 0 ~ 10^7 Hz。

2 结果与分析

2.1 碳纤维含量对复合涂层防污的影响

由图 1 所示,3 mm CF 掺杂的涂料随 CF 含量的增加表面能先降低后增加,当其质量分数为 0.7% 时表面能达到最大值,质量分数为 0.5% 时表面能达到最小值。5 mm CF 掺杂的涂料随 CF 含量的增加表面

能起伏不定,在实验样品中,当其质量分数为 0.5% 时表面能达到最大值,质量分数为 0.3% 时表面能达到最小值。7 mm CF 掺杂的涂料随 CF 含量的增加表面能先降低后增加,当其质量分数为 0.5% 时表面能达到最小值,质量分数为 0.1% 时表面能达到最大值。整体而言,对于掺杂不同含量不同长度的碳纤维防污涂层,其表面能保持在 30 ~ 44 mJ/m^2 ,掺杂 7 mm CF 质量分数为 0.5% 时表面能达到最小值 31 mJ/m^2 ,质量分数为 0.1% 时表面能达到最大值 44 mJ/m^2 。一般认为涂层的表面能小于 30 mJ/m^2 才具有防污的性能,但是不同生物的附着具有一定的选择性,如藤壶对自由能为 30 ~ 35 mJ/m^2 的表面最易黏附,而苔藓虫则对自由能为 10 ~ 30 mJ/m^2 的表面黏附力最强^[13-14]。说明涂覆碳纤维涂层并不是材料具备防污效果的充分条件。

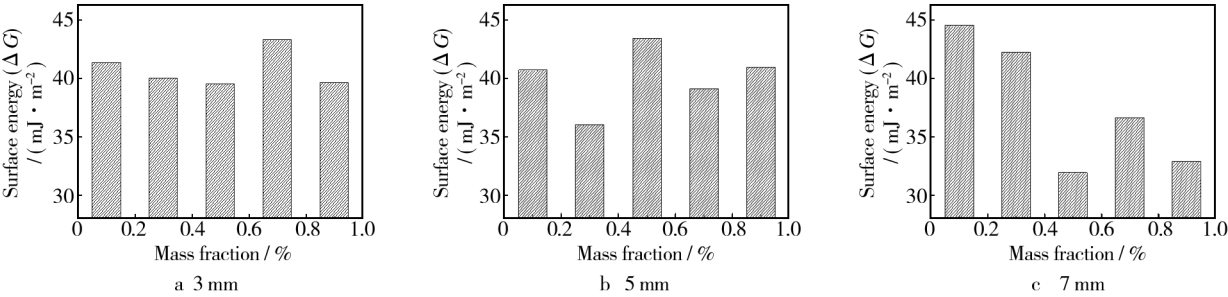


图 1 不同长度和含量碳纤维/环氧复合涂层在海水中表面能

Fig. 1 Surface energy of carbon fiber/epoxy resin composite coating with different length and content of carbon fiber in seawater

2.2 CF 复合涂层的介电性能

2.2.1 碳纤维复合涂层的介电常数

图 2 所示为掺杂不同含量和长度 CF 的复合涂层介电常数随频率变化情况。掺杂 CF 涂层随频率增大呈现出先降低后逐渐平稳的趋势。其中,掺杂 3 mm 不同含量的 CF 的涂层介电常数随含量的变化趋势为: 0.9% > 0.7% > 0.5% > 0.3% > 0.1%, 掺杂 5 mm 不同含

量的 CF 复合涂层介电常数随含量的变化趋势为: 0.9% > 0.7% > 0.1% > 0.5% > 0.3%, 掺杂 7 mm 不同含量 CF 的复合涂层介电常数随含量的变化趋势为: 0.9% > 0.7% > 0.1% > 0.3% > 0.5%。这说明掺杂 CF 的长度和含量对复合涂层的介电常数都有着显著的影响。

2.2.2 碳纤维复合涂层的介电损耗

用介电损耗因子 $\tan \delta$ 来表征涂层的介电损耗。常温下掺杂不同含量和长度的 CF 后涂层介电损耗随

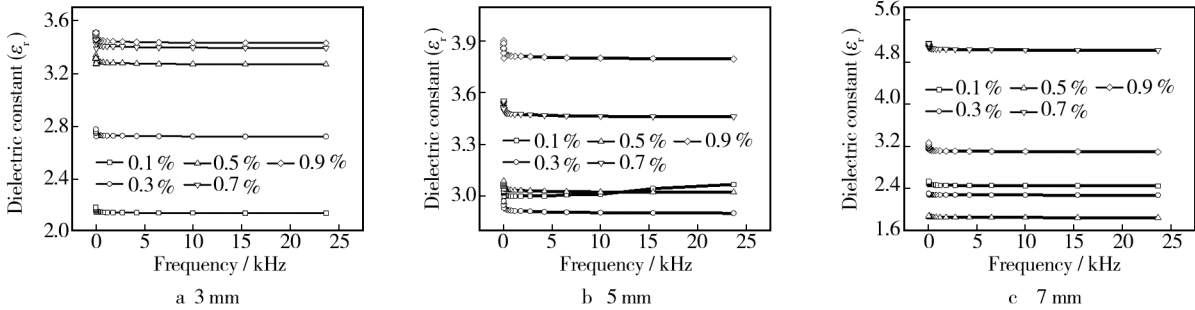


图 2 不同含量和长度 CF 对复合涂料的介电常数的影响

Fig. 2 Effect of different content and length of CF on the dielectric constant of the composite coating

频率变化情况如图 3 所示。随着外加电场频率的增加,在 $0 \sim 4 \times 10^6$ Hz 范围内,CF 涂层的介电损耗随频率增加缓慢,介电损耗随含量的变化很小;当频率大于 4.0×10^6 Hz 时,介电损耗迅速增加且随 CF 的含量和长度呈现出不同的趋势。可以看出在频率大于 4×10^6 Hz 时,不同掺杂含量的 3 mm CF 涂层的介电损耗

趋势为: $0.5\% > 0.7\% > 0.9\% > 0.3\% > 0.1\%$ 。5 mm CF 涂层介电损耗趋势为: $0.9\% > 0.7\% > 0.5\% > 0.3\% > 0.1\%$ 。7 mm CF 涂层介电损耗趋势为: $0.7\% > 0.9\% > 0.3\% > 0.1\% > 0.5\%$ 。这说明在低频率时,掺杂 CF 含量和长度并未增加涂层的介电损耗;而在高频率时,CF 长度和含量对其介电损耗有着显著影响。

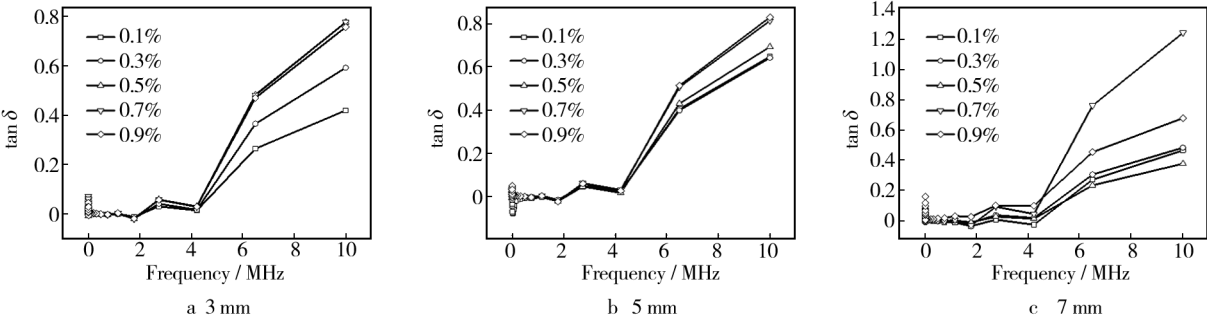


图 3 不同含量和长度 CF 对复合涂层介电损耗的影响
Fig. 3 Effect of different content and length of CF on the dielectric loss of the composite coating

2.3 高压脉冲电场下导电涂层对弧菌的杀菌效果

2.3.1 高压脉冲电场电压对弧菌的杀菌效果

采用 HPEF 频率为 23.15 kHz, 占空比为 0.5, 可以得到不同电压对附着涂层中弧菌的杀菌效果, 如图 4 所示。随电压增加, 弧菌的致死率增大, 当电压为 19 kV 时其杀菌率最高为 99.97%。

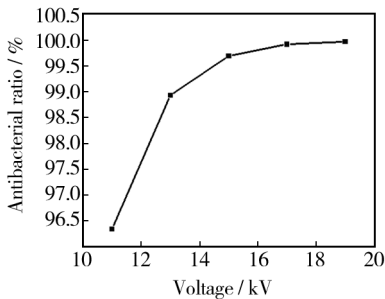


图 4 在高压脉冲电场作用下电压对 CF 复合涂层抗菌性能的影响
Fig. 4 Effect of voltage on the antibacterial properties of the CF composite coating in HPEF

2.3.2 电脉冲频率对涂层杀菌率的影响

HPEF 占空比为 0.5 时, 不同频率 15.16, 17.86, 23.15, 32.05, 53.19 kHz 对杀菌率的影响如图 5 所示。在 15 kV 条件下, 频率越大, 则涂层杀菌率越高, 当频率为 52.19 kHz 时涂层的杀菌率最高可达到 99.65%。

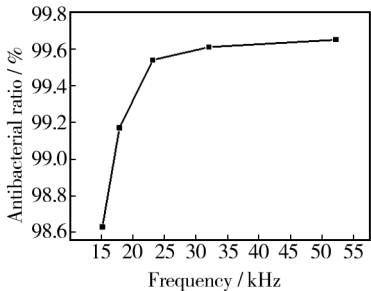


图 5 在高压脉冲电场作用下频率对 CF 复合涂层抗菌性能的影响
Fig. 5 Effect of frequency on the antibacterial properties of the CF/epoxy composite coating in HPEF

2.3.3 电脉冲占空比对涂层杀菌率的影响

采用 HPEF 频率为 23.15 kHz, 电压为 15 kV, 可以得到占空比为 0.1, 0.3, 0.5, 0.7, 0.9 时对杀菌率的影响, 如图 6 所示。在同一脉冲频率和电压下, 随

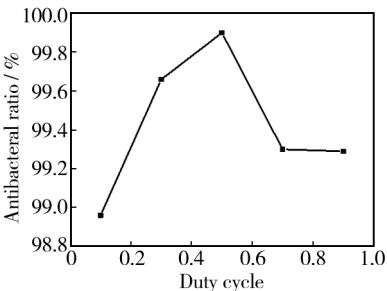


图 6 在高压脉冲电场作用下占空比对 CF 复合涂层抗菌性能的影响
Fig. 6 Effect of duty cycle on the antibacterial properties of the CF composite coating in HPEF

占空比增加,涂层的杀菌率呈现先增后减,最后趋向平缓的趋势,实验测得高压脉冲电场下占空比为0.5时涂层的杀菌率达99.9%,而占空比为0.9时杀菌率为98.53%。

3 讨论

上述结果表明,在海洋环境下 HPEF 对导电涂层有着优异的杀菌效果,杀菌率可达到98%以上。HPEF 中电压、频率和占空比对涂层的杀菌率有着显著影响,在占空比为0.5和频率为23.15 kHz 时涂层的杀菌率随着电压的增大而增大,在频率为23.15 kHz 和占空比为0.5时涂层的杀菌率随着频率的增加而增加,但是23.15 kHz 和15 kV 时涂层的杀菌率随占空比的增大先增后减而后平缓。

HPEF 的杀菌作用机制有多种假说,目前为大多数人所接受的是电崩解和电穿孔效应。Zimmermann 等提出了电崩解理论,该理论假定细胞为球形,细胞的双层膜结构为等效电容,细胞受到电场作用时,细胞膜的两侧形成微电场,随电场强度的增大或处理时间的延长,跨膜电位不断变大,细胞膜的厚度则不断减小;当外加电场达到临界崩解电位差(生物细胞膜自然电位差)时,细胞膜上有孔形成,在膜上产生瞬间放电,使膜分解^[15]。1991年Tsong提出了电穿孔理论,认为食品中微生物的细胞膜在强电场作用下产生穿孔或破裂,膜内物质外流,膜外物质渗入,从而导致微生物失活^[16]。

掺杂CF的目的是在CF复合涂层中引入比较易于流动的载流子,以相互搭接形成纵横连通的导电通道。由于导电通道和隧道效应的存在,原先涂层中的孤立电子或导电粒子便能在通以高压脉冲电场时,更轻易地越过势垒而流动,不仅能激励更强的极化,同时能克服介质电阻而消耗更多的电磁能量。因此CF导电填料的掺入,能起到均匀体系内电压和加快细胞膜响应时间的作用,使细胞膜对外加电场和膜电位差的响应更为明显和频繁。

涂层的介电性能对涂层抗菌性能及脉冲电场的均匀分布有显著影响。实验结果表明,CF的含量和长度对涂层的介电常数影响显著,通过调整CF的含量和长度可以有效地控制复合涂层的介电常数,从而获得最佳的介电性能,而且CF长度较长时其频响效应更加明显。当CF的体积过大,达到或超过逾渗阈值时,粒子间的间距过小,电子会在CF间发生迁移,

形成导电通路,产生较大的介电损耗。提高介电常数的同时控制介电损耗的增加,使二者之间达到一种平衡,最终制备出具有低介电常数、低损耗的CF复合涂层,但是复合涂层满足低介电常数和介电损耗同时还需满足相应的机械强度、耐高压击穿、低漏电、热稳定性强以及良好的粘结强度等。复合涂层中相同长度CF含量较大时容易发生团聚现象,涂层的气孔增加会导致材料的粘结强度降低,以及材料中漏电损耗的增大。实验选择性能相对均衡优良的5 mm 质量分数为0.1%的CF复合涂层作为实验涂层。

生物体是一种复杂的电解质,处于一定的电磁场环境下就会吸收一定的电磁能量。生物体吸收电磁能量的多少除与机体本身形状大小、生物组织的介电常数有关外,还与电磁波的频率等有关。微波辐射的功率、频率、波形、环境温度以及被照射的部位等会影响生物体被伤害的深度和程度^[17]。

HPEF 作用下电压对涂层杀菌率有着十分显著的影响,其杀菌率可达99.97%,从实验结果可以看出杀菌率随电压的变化可以用跨膜电位解释。对于一个圆形的细胞,膜电位(U_m)可以用下面的公式计算^[18]:

$$U_m = 0.75d_c E \cos \theta \quad (1)$$

式中: d_c 是细胞的直径, θ 是细胞膜外部电场方向与细胞半径方向的角度, E 为电场强度。当跨膜电位超过一个特定的阈值时,细胞膜被破坏。不同的细胞个体所需的阈值也不同,它与细胞的大小呈正比关系,因此对于较小的细胞,需要更高的电场强度才能破坏细胞膜,即在一定的场强下,较大的细胞更容易被杀死,随着存活的大细胞数量的减少,后续脉冲的杀菌效果平稳^[19]。因此,场强较低条件下无法彻底杀灭细菌。

在HPEF下,频率对涂层的杀菌率有着十分显著的影响,随着频率增加其杀菌率也逐渐增加,而后趋于平稳。当通电时间一定的情况下,较高的脉冲频率可以加强PEF对细菌的失活效率,这是因为虽然输入的脉冲能量相同,如果脉冲频率过低,两个连续的脉冲之间空余的时间就会较长,这样细胞就有足够的时间进行修复,从而降低了杀菌效果^[20]。

HPEF 作用下占空比对涂层有着相当显著地影响,实验结果表明涂层的杀菌率出现先增后减然后趋于平稳的趋势,其杀菌率最高可达99.9%。当高压脉冲电场的占空比为0.5时,涂层的杀菌率达到最大值。由于频率一定时,占空比越大有效通电时间就越

大,其杀菌率也会增大,但是随着占空比的增加其浓差极化增加,电流效应降低,细胞内外膜在不同脉宽外加电场作用下具有不同的时间效应,外膜充电完成后将维持最大跨膜电位至脉冲结束,但内膜的充电受到外膜时间常数的影响,脉宽过大或过小都将降低其电压,从而影响其电穿孔效应^[21],使涂层的杀菌性能降低。合理选择脉冲占空比,能使涂层具有更加显著的杀菌性能。此外,随占空比的增加,电耗明显增加。因此,从兼顾净化效果和节省电耗方面考虑,占空比取 0.5 左右比较合适。

对 CF 复合涂层采用激光拉曼光谱仪进行分析,HPEF 对细菌的抑制效果明显。经过一系列高压脉冲电场作用前后,复合涂层的结构变化如图 7 所示,可以从图 7a 中发现 1343,1452,1610 cm^{-1} 特征峰,这些峰的出现表明 CF 复合涂层具有类似石墨的片层结构、复合涂层结构中存在缺陷,其有序度遭到破坏和涂层中存在 SP^2 杂化的非晶态碳^[22-23]。从图 7b 中可以发现相应的特征峰都存在。对比高压脉冲电场作用前后的涂层结构,峰强变化不明显,表征碳的 SP^2 和 SP^3 杂化的 C—N 键产生一定旋转。Raman 光谱结果表明,HPEF 会对涂料的个别谱峰强度有微小影响,因为外加电场的存在,使得涂料中产生大量的导电粒子和载流子。带有正负异种电荷的导电粒子之间就会形成电偶极子,并且在外加强大交变电场的作用

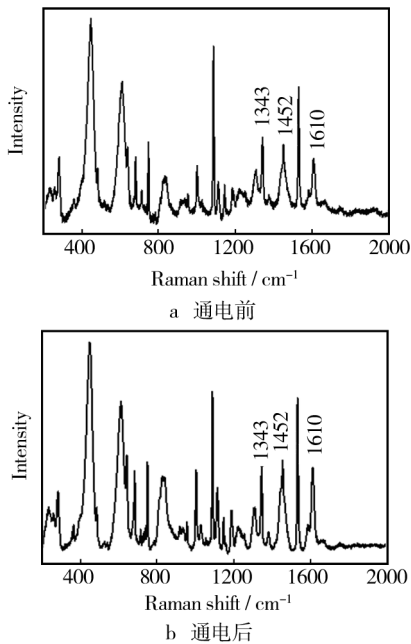


图 7 CF 复合涂层经高压脉冲电场前后的拉曼光谱
Fig.7 Raman spectra of CF composite coating before and after HPEF

下,产生相对定向移动,使体系内电荷重新分布,各个基团的极化率发生变化,拉曼散射信号强度改变,Raman 谱峰强度随之产生略微变化。因此高压脉冲电场不足以对涂层结构产生影响,从而说明涂层具有良好的稳定性和有效性。

对 CF 复合涂层进行扫描电子显微镜观察,涂层高压脉冲电场处理前后表面微观结构如图 8 所示。由图 8a 可知掺杂 CF 后的环氧防腐涂层表面粗糙度没有明显增加,掺杂质量分数为 0.1% 的 5 mm CF 复合涂层中 CF 没有较大团聚,涂层不易形成导电网络,涂层的介电损耗相应较低,因此涂层具有优良的介电性能。从图 8b 可以观察到,复合涂层经过一系列的高压脉冲电场作用后,涂层表面仍然很平整且没有出现明显裂纹和粉化现象,出现略微细孔会对涂层造成一定影响,但是对复合涂层影响不大。复合涂层在经过一系列 HPEF 作用后的稳定性可以保持相当长的一段时间,HPEF 不足以对涂层的使用和有效性造成影响。

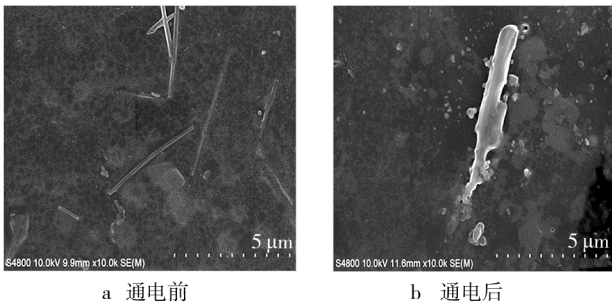


图 8 CF 复合涂层表面形貌
Fig.8 Surface morphology of CF composite coating

4 结论

- 1) 复合涂层的介电性能可通过掺杂 CF 的长度和含量进行控制,其中掺杂 5 mm 质量分数为 0.1% 的 CF 复合涂层性能较为优异,可以更好地均匀场强和使复合涂层响应频繁。
- 2) 海洋环境下 HPEF 对弧菌具有显著的杀菌效果,杀菌率可以达到 98% 以上。在一定时间内电压、频率和占空比是影响涂层杀菌效果的主要因素,当在 HPEF 作用下的电压、频率和占空比分别为 15 kV, 23.15 kHz 和 0.5 时,CF 复合涂层对弧菌的杀菌率达到 99.97%。
- 3) HPEF 作用以后对涂层外观和涂层中官能团的影响很微小,说明高压脉冲技术对涂层抗菌具有良好的性能。

参考文献

- [1] 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(5): 1017—1042.
- [2] KAMINO K. Barnacle Adhesives and Adhesion[J]. *Biofouling*, 2013, 29(6): 735—749.
- [3] ALDRED N, CLARE A S. The Adhesive Strategies of Cyprids and Development of Barnacle-resistant Marine Coatings[J]. *Biofouling*, 2008, 24(5): 351—363.
- [4] QIU J W, THIYAGARAJAN V, CHEUNG S, et al. Toxic Effects of Copper on Larval Development of the Barnacle *Balanus Amphitrite*[J]. *Mar Pollut Bull*, 2005, 51(8/12): 688—693.
- [5] YEBRA D M, KIIL S, DAM-JOHANSEN K. Antifouling Technology Past, Present and Future Steps Towards Efficient and Environmentally Friendly Antifouling Coatings [J]. *Progress in Organic Coatings*, 2004, 50(2): 75—104.
- [6] ALMEIDA E, DIAMANTINO T C, DA SOUSA O. Marine Paints: the Particular Case of Antifouling Paints [J]. *Progress in Organic Coatings*, 2007, 59(1): 2—20.
- [7] 钱鑫, 王建海, 王雪飞, 等. 碳纤维表面结构对复合材料吸湿性能的影响[J]. *无机材料学报*, 2013(2): 189—194.
QIAN Xin, ZHI Jian-hai, WANG Xue-fei, et al. Effect of Fiber Surface Structure on Absorption Properties of Carbon Fiber Reinforced Composites[J]. *Journal of Inorganic Materials*, 2013(2): 189—194.
- [8] 伏金刚, 朱冬梅, 周万城, 等. 定向分布碳纤维复合材料介电性能研究[J]. *无机材料学报*, 2012(11): 1223—1227.
FU Jin-gang, ZHU Dong-mei, ZHOU Wan-cheng, et al. Study Composite Dielectric Properties of Carbon Fiber Orientation Distribution [J]. *Journal of Inorganic Materials*, 2012(11): 1223—1227.
- [9] LEBVKA N I, MHEMDI H, GRIMI N, et al. Treatment of Potato Tissue by Pulsed Electric Fields with Time-variable Strength: Theoretical and Experimental Analysis[J]. *Journal of Food Engineering*, 2014, 137: 23—31.
- [10] ANGERSBACH A, HEINZ V, KNORR D. Effects of Pulsed Electric Fields on Cell Membranes in Real Food Systems [J]. *Innovative Food Science, Emerging Technologies*, 2001(2): 135—149.
- [11] CAMINITI I M, PALGAN I, NOCI F, et al. The Effect of Pulsed Electric Fields (PEF) in Combination with High Intensity Light Pulses (HILP) on *Escherichia Coli* Inactivation and Quality Attributes in Apple Juice [J]. *Innovative Food Science, Emerging Technologies*, 2011, 12(2): 118—123.
- [12] 刘新雨, 曾新安, 贾晓. 脉冲电场对荔枝汁中酿酒酵母的杀灭效果[J]. *食品科学*, 2011(3): 91—94.
LIU Xin-yu, ZENG Xin-an, JIA Xiao. Pulsed Electric Field on the Litchi Juice Killing Effect of *Saccharomyces cerevisiae* [J]. *Food Science*, 2011(3): 91—94.
- [13] VALLEROT J M, BOURRAT X, MOUCHON A, et al. Quantitative Structural and Textural Assessment of Laminar Pyrocarbons Through Raman Spectroscopy, Electron Diffraction and few Other Techniques [J]. *Carbon*, 2006, 44(9): 1833—1844.
- [14] HELLIO C. Inhibition of Marine Bacteria by Extracts of Macroalgae: Potential Use for Environmentally Friendly Antifouling Paints [J]. *Marine Environmental Research*, 2001, 52(3): 231—247.
- [15] FITRIDGE I. The Impact and Control of Biofouling in Marine Aquaculture: a Review [J]. *Biofouling*, 2012, 28(7): 649—669.
- [16] ZIMMERMANN U, ARNOLD W M, MEHRLE W. Biophysics of Electroinjection and Electrofusion [J]. *Journal of Electrostatics*, 1988, 21(2/3): 309—345.
- [17] TSONG T Y. Electroporation of Cell Membranes [J]. *Biophysical Journal*, 1991, 60(2): 297—306.
- [18] ZAKHEM H, LANOISELLÉ J L, LBOVKA N, et al. The Early Stages of *Saccharomyces cerevisiae* Yeast Suspensions Damage in Moderate Pulsed Electric Fields [J]. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 2006, 47(2): 189—197.
- [19] JAEGER H, MENESES N, KNORR D. Impact of PEF Treatment Inhomogeneity such as Electric Field Distribution, Flow Characteristics and Temperature Effects on the Inactivation of *Escherichia Coli* and Milk Alkaline Phosphatase [J]. *Innovative Food Science, Emerging Technologies*, 2009, 10(4): 470—480.
- [20] DOBRETISOV S, DAHMS P. Inhibition of Biofouling by Marine Microorganisms and Their Metabolites [J]. *Biofouling*, 2006, 22(1/2): 43—54.
- [21] GARNER A L, CHEN G, CHEN N, et al. Ultrashort Electric Pulse Induced Changes in Cellular Dielectric Properties [J]. *Biochemical and Biophysical Research Communications*, 2007, 362(1): 139—144.
- [22] CELIEŠIŪTĒ R, TRUSOVAS R, NIAURA G, et al. Influence of the Laser Irradiation on the Electrochemical and Spectroscopic Peculiarities of Graphene-chitosan Composite Film [J]. *Electrochimica Acta*, 2014, 132: 265—276.
- [23] HEINZ V, ALVAREZ I, ANGERSBACH A, et al. Preservation of Liquid Foods by High Intensity Pulsed Electric Fields Basic Concepts for Process Design [J]. *Trends in Food Science, Technology*, 2001, 12(3/4): 103—111.