

表面功能化

仿生协同防污涂层的制备及性能

李磊, 刘晓玲, 曹磊, 郭光福

(青岛理工大学 机械与汽车工程学院, 山东 青岛 266520)

摘要: **目的** 将低表面能、仿生、纳米粒子防污技术相结合, 制备出具有仿生协同效应的海洋防污涂层。**方法** 利用光刻法加工出带有负向形貌的硅板, 以低表面能材料聚二甲基硅氧烷 (PDMS) 为基体, 加入纳米 ZnO、仿渗型防污剂苯基甲基硅油 (PSO) 以及固化剂、分散剂等助剂, 经固化倒模, 得到表面具有微米级结构的仿生协同效应的海洋防污涂层。通过扫描电子显微镜、X 射线能谱仪分析观察涂层的表面形貌及元素分布。通过立体显微镜、红外分光测油仪观察并测定涂层中 PSO 的渗出速率。通过拉伸试验研究涂层的力学性能。通过接触角测试和硬度测试研究涂层的表现性能。通过抗菌实验研究涂层的防污性能。**结果** 涂层表面具有规则且完整的微米级结构, 由于 PSO 和纳米 ZnO 的添加, 涂层的疏水性能和力学性能显著提升, 10%ZnO 含量的涂层具有最佳的力学性能和防污剂释放速率。表面具有圆柱形结构的协同防污涂层的抗细菌粘附效果最好, 其细菌粘附率减少了 90%。**结论** 该仿生协同防污涂层相比单一原理防污涂层具有更为优异的防污效果, 通过纳米 ZnO 的加入调控了防污剂 PSO 的渗出速率, 延长了涂层的使用期效, 且不会对环境产生污染, 具有良好的发展前景。

关键词: 仿生协同效应; 表面微结构; PSO; 渗出速率; 力学性能; 抗菌性能

中图分类号: TG174.44 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2021)06-0161-08

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2021.06.016

Preparation and Performance of Bionic Cooperative Antifouling Coating

LI Lei, LIU Xiao-ling, CAO Lei, GUO Guang-fu

(School of Mechanical and Automotive Engineering, Qingdao University of Technology, Qingdao 266520, China)

ABSTRACT: To prepare a marine antifouling coating with bionic synergistic effects, low surface energy, bionics, and nano-particle antifouling technologies were combined. The silicon plate with negative morphology was processed by photolithography. The low surface energy material polydimethylsiloxane (PDMS) was used as the matrix, and nanometer ZnO, imitation antifouling agent phenyl methyl silicone oil (PSO) and the curing agent, dispersant and other auxiliary agents were added to obtain a marine antifouling coating with a micron-scale micro-texture bionic synergistic effect on the surface. The surface morphology and element distribution of the coating were observed by scanning electron microscope and X-ray energy

收稿日期: 2020-08-12; 修订日期: 2020-09-24

Received: 2020-08-12; Revised: 2020-09-24

基金项目: 国家自然科学基金项目 (51475250)

Fund: Supported by the National Natural Science Foundation of China (51475250)

作者简介: 李磊 (1994—), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为表面工程。

Biography: LI Lei (1994—), Male, Master, Research focus: surface engineering.

通讯作者: 刘晓玲 (1972—), 女, 博士, 教授, 博士生导师, 主要研究方向为润滑理论。邮箱: liu_xiaoling06@126.com

Corresponding author: LIU Xiao-ling (1972—), Female, Doctor, Professor, Doctoral tutor, Research focus: lubrication theory. E-mail: liu_xiaoling06@126.com

引文格式: 李磊, 刘晓玲, 曹磊, 等. 仿生协同防污涂层的制备及性能[J]. 表面技术, 2021, 50(6): 161-168.

LI Lei, LIU Xiao-ling, CAO Lei, et al. Preparation and performance of bionic cooperative antifouling coating[J]. Surface technology, 2021, 50(6): 161-168.

spectrum analysis. The exudation rate of PSO in the coating was observed and measured by stereo microscope and infrared spectrometer. The mechanical properties were studied by tensile test, the apparent properties of the coating was studied by contact angle and hardness test, and the antifouling properties of the coating was studied by antibacterial experiment. The results show that the surface of the coating has a regular and complete micron-level texture. With the addition of PSO and nanometer-ZnO, the hydrophobic and mechanical properties of the coating are significantly improved. The coating with 10% ZnO content has the best mechanical properties and antifouling agent. The synergistic antifouling coating with cylindrical texture on the surface has the best anti-bacterial adhesion effect, and its bacterial adhesion rate is reduced by 90%. The bionic synergistic antifouling coating has better antifouling effect than the single-principle antifouling coating. The addition of nanometer-ZnO regulates the exudation rate of the antifouling agent PSO, and prolongs the service life of the coating, moreover, the coating will not pollute the environment, and has a good development prospect.

KEY WORDS: bionic synergistic effects; surface micro-texture; PSO; exudation rate; mechanical properties; antibacterial properties

海洋生物的附着给船舶和海洋设施带来极大的危害。它一方面增加船体自重和船体摩擦阻力,从而增加燃料消耗;另一方面会加速船体腐蚀,缩短船舶使用寿命。在船体涂装防污涂料是解决海洋生物污损的有效办法之一^[1-2]。自20世纪初开发了防污涂料以来,防污涂料经历了以汞、砷、有机锡化合物为主要防污剂的阶段,虽然都具有良好的防污效果,但重金属会在鱼类、贝类体内积累,导致遗传变异,所以均已被禁用^[3-4]。目前涂料中的防污剂大多以氧化亚铜为主,但由于铜元素会在海洋中,特别是海港中大量积聚,导致海藻大量死亡,破坏生态平衡,最终也将被禁用。因此,开发绿色、无毒、更加高效的防污技术已成为各国学者主要的研究方向。

有机硅聚合物,特别是聚二甲基硅氧烷(PDMS)含有Si—O骨架和CH₃侧链,具有高水平的光滑度、可移动的分子结构、低孔隙率,并且具有较低的表面能和弹性模量,降低了污垢生物的附着强度,在海水剪切作用下,附着的污染生物被释放到海洋环境中,因此被认为是最有前景的绿色海洋防污涂层体系^[5-7]。基于仿生原理, Petronis 等^[8]利用光刻技术制备了具有人工设计表面微观结构和良好的表面化学性质的室温硫化硅(RTV)树脂表面,试验表明,高度为69 μm的肋条状织构具有最优的防污效果。Vasudevan 等^[9]以PDMS为主要成膜物,构筑了具有六边形凹坑、凸柱的鲨鱼皮形貌的织构涂层,研究不同织构涂层对大肠杆菌的防污效果,研究发现,大肠杆菌更容易附着在涂层织构中的凹陷区域。

进一步研究表明,硅油在涂层表面的浸出可提高涂层表面的润滑性,有利于涂层防污性能的提高^[10-13]。Truby 等^[14]研究了二甲基二苯基(PDMDPS)硅油的添加对PDMS弹性体防污性能的影响,结果表明,PDMDPS的添加可降低藤壶、牡蛎等的附着量,在一定程度上提高了涂层的防污效果。Galhenage 等^[15]制备了苯甲基硅油改性硅氧烷-聚氨酯(SiPU)涂料,涂层结合了PU的机械性能和硅氧烷的低表面能,加

入的苯甲基硅油增加了涂层表面光滑性,降低了生物体在表面的粘附强度。

另一部分研究表明,在以PDMS为基体的涂层中加入纳米粒子,不仅会对涂层的防污性能产生影响,且会改善PDMS基体固有的机械性能低、对基材附着力差的缺点^[16-19]。Selim 等^[20-22]提出了一种稳定的超疏水纳米复合涂料模型,通过原位聚合技术制备了聚二甲基硅氧烷/ZnO NR 复合材料,研究了ZnO纳米棒(NR)填料分布和纳米结构表面对有机硅纳米涂层超疏水性和结垢释放(FR)的影响。之后又通过简便的溶剂热和改进的Stüober方法,制备了平均尺寸为60 nm和优选{111}生长方向的Ag@SiO₂核壳纳米球,通过溶液浇铸技术将Ag@SiO₂核壳纳米填料插入硅氧烷复合材料表面,研究了Ag@SiO₂核壳纳米填料分散和微纳米二元结构对模拟有机硅纳米涂料中自清洁和污垢释放的影响。

综上所述,以PDMS为基体防污涂层的研究大多只针对一种防污技术来进行研究,并未考虑多种防污技术的协同防污效果,且仿渗型涂层存在防污剂渗出速率过快导致涂层使用期效短的问题。因此,本文将多种防污技术相结合,以低表面能有机硅聚合物PDMS为基体,以苯甲基硅油(PSO)作为非反应型防污剂,通过加入粒径为30 nm的氧化锌(ZnO),在提升涂层机械性能的同时控制PSO的渗出速率。最后,结合仿生技术利用光刻法以及倒模固化,得到表面带有微米级织构的仿生协同防污涂层。

1 试验方法

1.1 防污原理

涂层的防污机理如图1所示。首先将涂层制备好(图1a),经过一段时间的暴露,近壁面的PSO首先渗出在涂层表面形成油滴,而海洋中的细菌等小分子物质则会粘附在油滴上(图1b)。由于表面织构的存在以及基体PDMS低表面能的性质,随着水流的冲

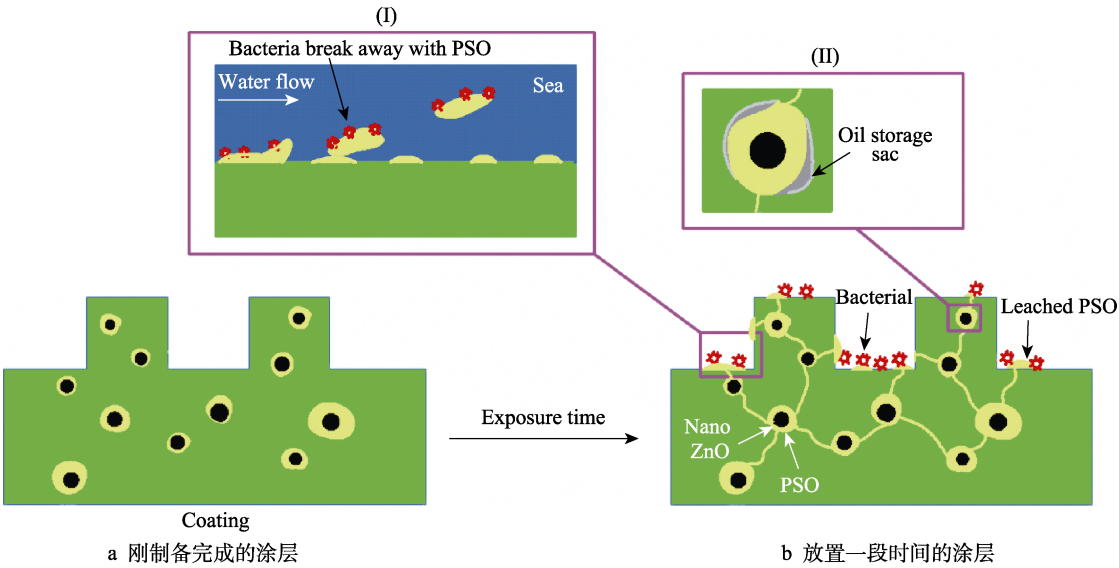


图 1 仿生防污涂层的防污机理
Fig.1 Antifouling mechanism of bionic antifouling coating: a) freshly prepared coating; b) coating after a period of rest

刷，细菌会随着 PSO 脱离涂层表面（图 1b 中 I），无法形成生物膜。当近壁面的 PSO 渗出后形成储油囊（Oil storage sac）（图 1b 中 II），内部的 PSO 由高浓度向低浓度扩散，涂层中的纳米 ZnO 一方面提升了涂层的交联密度，另一方面 PSO 会吸附在 ZnO 表面起到滞留作用，从而减缓了涂层中防污剂的渗出速率，达到长效防污的目的。

1.2 材料及试样制备

试验材料包括：基材选用 304 不锈钢板，规格为 30 mm×60 mm×3 mm（上海浩程金属材料有限公司）；道康宁 DC184 PDMS，黏度为 3900 Pa·s，固化剂（淳安千岛湖华川电子商务有限公司）；苯基甲基硅油 IOTA-255（安徽艾约塔硅油有限公司）；分散剂 SN5040（广州瑞宏化工有限公司）；纳米 ZnO，粒径为 30 nm（深圳尊业纳米科技公司）。

采用光刻法在硅片表面加工出微米级尺寸的圆柱形、十字形、凹槽以及小肋条形状的负向织构（技术设备由大连理工大学提供）。将 DC184 PDMS 与固化剂以 10:1 的质量比混合，加入质量分数为 10% 的 PSO 和不同质量分数的纳米 ZnO，而后加入分散剂等助剂，机械搅拌 15 min 后超声分散 20 min，以减少纳米 ZnO 在涂层中的团聚，真空处理 30 min 去除混合液中的气泡，将混合液涂覆在 304 不锈钢表面。图 2 为涂层的倒模固化过程，首先将涂层 40 °C 预固化 20 min 以提高其承载力（图 2a），之后将带有负向形貌的硅片覆盖在涂层表面（图 2b），60 °C 下固化 12 h（图 2c），倒模即得到表面带有微织构的涂层（图 2d）。实验中涂层配比如表 1，含有 0%、5%、10%、15% 纳米 ZnO 的涂层分别用 A0、A1、A2、A3 表示，根据 A2 涂层成分配比，结合仿生技术制备表面带有织构的涂层。其中，圆柱形、十字形、肋条形、沟槽

形织构分别用 B1、B2、B3、B4 表示，空白涂层以及只含圆柱形织构、10%ZnO 的涂层，分别用 C0、C1、C2 表示。

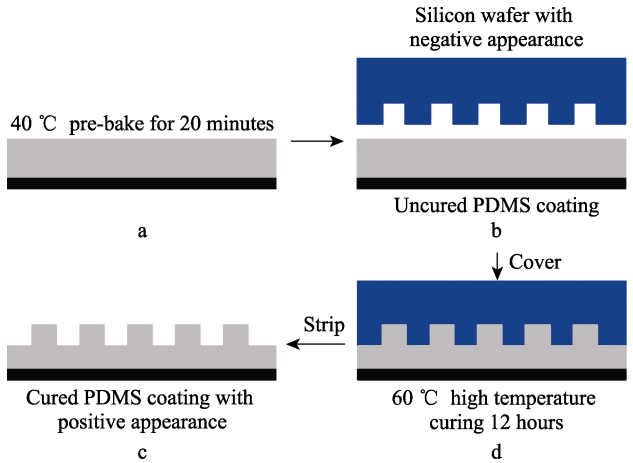


图 2 倒模固化制备仿生协同防污涂层过程
Fig.2 Process of preparing biomimetic synergistic antifouling coating by reverse mold curing

表 1 涂层成分配比
Tab.1 Coating composition ratio

Materials	wt%			
	A0	A1	A2	A3
DC184 PDMS	82	77	72	67
Curing agent	8	7.5	7	6.5
Nano ZnO	0	5	10	15
PSO	10	10	10	10
Dispersant	0	0.5	1	1.5

1.3 结构表征及性能测试

1.3.1 表面形貌

利用 MERLINCompact 型场发射扫描电子显微镜

(SEM) 观察涂层表面以及断面形貌, 通过 X 射线能谱仪 (EDS) 分析元素分布, 通过立体显微镜观察 PSO 在涂层表面的渗出, 放大倍率为 40 倍。利用 PSO 易溶于有机溶剂四氯化碳 (CCl_4) 的特性, 每个涂层间隔 7 d 用 CCl_4 萃取出表面渗出的 PSO, 通过 OIL-760 型红外分光测油仪定量测定涂层表面 PSO 的渗出量。

1.3.2 接触角和表面能

采用 JC2000C 型接触角测量仪测量涂层表面去离子水和二碘甲烷的接触角。将 3 μL 去离子水或二碘甲烷直接滴于涂层表面, 每个样板沿长度方向取等间距的 3 个点进行测量, 共 6 次读数, 取平均值作为测量值。根据 Owens 二液法, 通过测得的去离子水和二碘甲烷的接触角来计算样品的表面自由能。

1.3.3 力学性能

采用 HT220 邵氏硬度计测量涂层的硬度。将拉伸涂层制备成哑铃状试样 (GB/T 528—1998), 然后在 Labthink XLM 自动拉伸试验机上进行拉伸测试。拉伸速度为 50 mm/min, 每种涂层制备 3 个样品进行试验, 实验结果取平均值, 并给出负荷-变形曲线。

1.3.4 抗菌性能测试

试验采用大肠杆菌为试验对象。取大肠杆菌 (ATCC 8099), 划线 LB 平板, 挑取单克隆, 接种到 LB 液体培养基, 37 $^{\circ}\text{C}$ 震荡培养 8~12 h, 调整 OD600 到 0.212, 稀释 1000 倍, 取稀释后的菌液按照 1% 的量接种入 5 mL LB 培养基中, 加入紫外灭菌后的涂有涂层的样板, 同时培养不加涂层样板的菌液作为对

照。37 $^{\circ}\text{C}$ 震荡培养 12 h。之后将涂层样板取出, 用去离子水冲刷掉表面未粘附或者粘附不牢的大肠杆菌, 观察涂层表面大肠杆菌的粘附情况, 通过 Interscience Scan 全自动菌落计数器计量涂层表面细菌数量。

2 结果与讨论

2.1 涂层表面形貌

不同织构涂层表面的 SEM 形貌如图 3 所示。发现涂层表面分布着规则且完整的微米级织构。圆柱形织构 (B1) 半径为 70 μm , 高度为 60 μm , 间距为 80 μm ; 十字形织构 (B2) 边长为 70 μm , 高度为 60 μm , 间距为 80 μm ; 小肋条织构 (B3) 长度随机而宽度为 70 μm , 高度为 60 μm , 间距为 80 μm ; 沟槽形织构 (B4) 宽度为 70 μm , 高度为 60 μm , 间距为 80 μm 。图 4 给出了涂层表面粒子及元素的分布情况。其中, 图 4a 为纳米 ZnO 含量最多的 A3 涂层表面的 SEM 形貌, 结合图 4b 中 A3 涂层断面的 EDS 分层图像可见, ZnO 在涂层中的分散性良好, 仅有部分团聚现象产生。

为了探究纳米 ZnO 的加入对涂层中防污剂 PSO 渗出的影响, 选取编号 A0、A1、A2、A3 的涂层, 用立体显微镜分别观察各涂层放置 7、14、21、28 d 的表面形态, 如图 5 所示。由图 5 可见, 在同一时间段, 无纳米 ZnO 涂层 A0 表面渗出的 PSO 液滴的大小和密度远高于加入纳米 ZnO 的 A1、A2、A3 涂层; 而对于添加 5%、10%、15% 纳米 ZnO 的 A1、A2、A3 涂层, 随着纳米 ZnO 含量的增多, 同时间段涂层表面 PSO 液滴的大小和密度逐渐降低。可见, 纳米

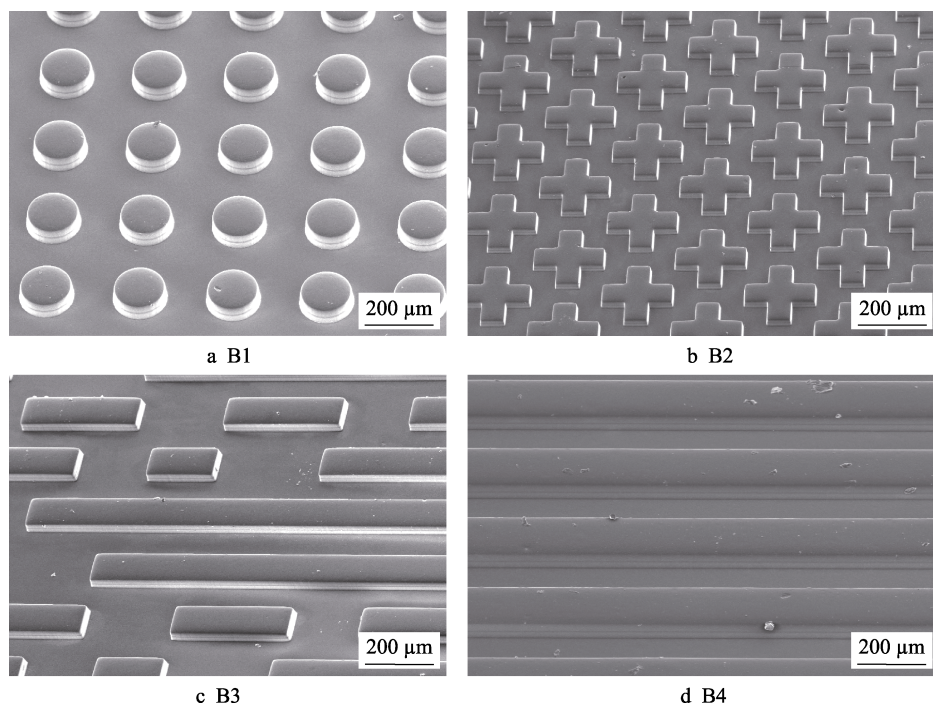


图 3 不同织构涂层的表面形貌

Fig.3 Surface morphology of different texture coatings

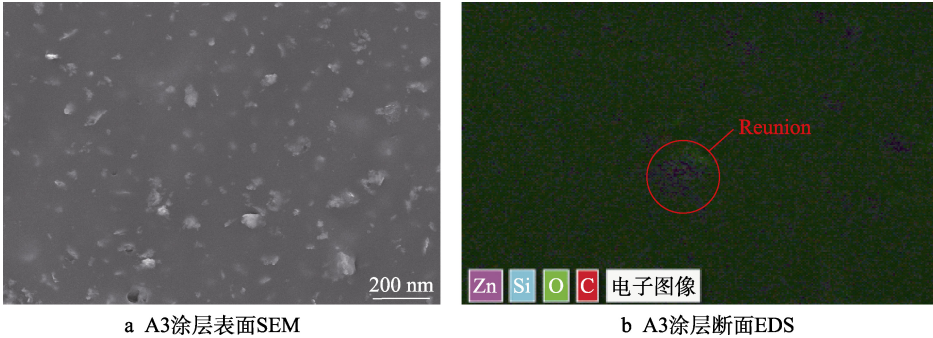


图 4 涂层表面粒子及元素分布

Fig.4 Distribution of particles and elements on the coating surface

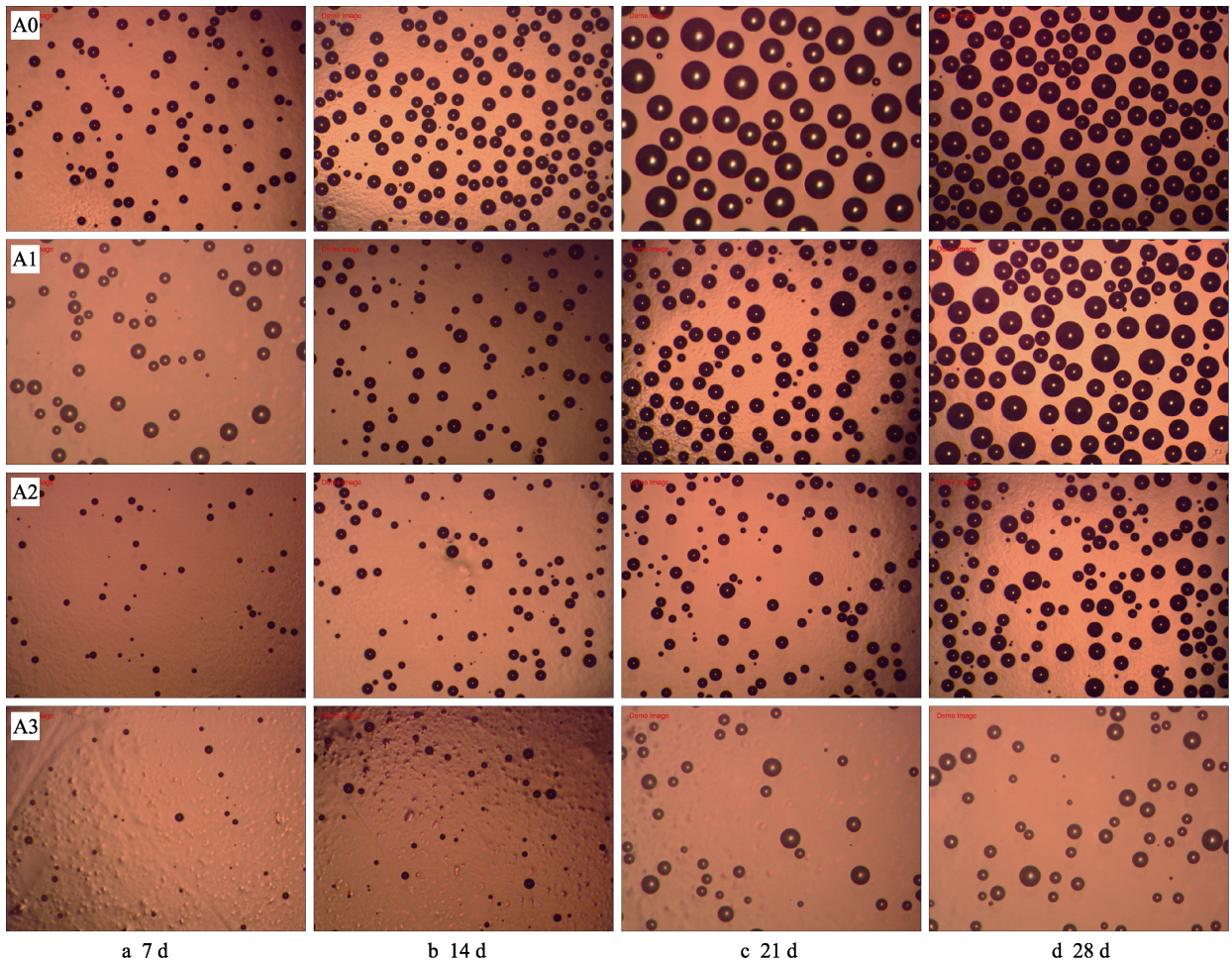


图 5 涂层表面 PSO 的渗出

Fig.5 PSO exudation on the coating surface

ZnO 的添加可以降低涂层中 PSO 的渗出速率，从而延长涂层的使用期效。其原因，一是纳米 ZnO 具有粒径小、比表面积大的特点，作为涂层填料不仅会填充在涂层的缺陷（如孔洞、微裂纹）中，而且在涂层中起着交联键的作用，与基体共同组成粒子-聚合物交联网络，从而提高了涂层的交联密度，使得 PSO 难以从分子间隙中渗出；二是涂层中 PSO 吸附在纳米 ZnO 表面从而起到滞留作用，纳米 ZnO 越多，涂层交联密度越大且对 PSO 的吸引力越大，PSO 向表面渗出越缓慢。

为定量测定出不同纳米 ZnO 含量的涂层 PSO 渗出量随时间的变化情况，利用红外分光测油仪测定涂层每隔 7 d 表面 PSO 的渗出量，如图 6 所示。可见未添加纳米 ZnO 的 A0 涂层表面的 PSO 渗出量随时间先升后降，试验中 PSO 渗出量在 14 d 达到峰值，添加 15% 纳米 ZnO 的 A3 涂层表面的 PSO 渗出量最低，并且 A1、A2、A3 涂层表面的 PSO 渗出量随时间呈现先升高后趋于稳定的趋势，其原因是随着放置时间的增长，PSO 在涂层内部逐渐扩散形成一条条通道，当通道达到一定数目后形成速率会减缓，从而使得硅

油渗出速率达到稳定水平。综合考虑涂层的防污性能以及防污期效之间的平衡,含有 10% 纳米 ZnO 的 A2 涂层具有更为理想的防污效果。

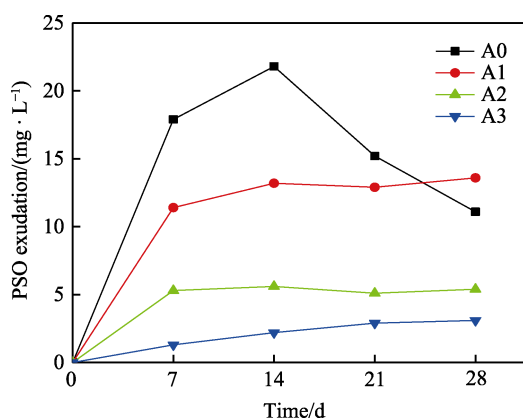


图 6 涂层表面 PSO 渗出量随时间的变化关系

Fig.6 Variations in PSO exudation amount on the coating surface versus time

2.2 接触角与表面能

涂层的接触角、表面能以及邵氏硬度见表 2。与空白涂层 A0 不同,随着纳米 ZnO 含量的增多,添加纳米 ZnO 的涂层其接触角升高,表面能逐渐降低,表面硬度逐渐升高。这是由于随着纳米 ZnO 含量的增多,涂层表面粗糙度增大,表面形成纳米微形貌,使得接触角升高,表面能降低,而纳米 ZnO 的添加同样会提高涂层的交联密度,使涂层的表面硬度升高。在此基础上,加工织构之后涂层的接触角明显升高,其中表面具有圆柱形织构的涂层(B1)的接触角高达 139°,表面能最低,疏水性能最好。

表 2 涂层的表现性能

Tab.2 The apparent properties of the coating

Sample	Contact angle/(°)		Surface free energy/(J·m ⁻²)	Shore hardness (HA)
	Water	Diiodomethane		
A0	93	51.5	27.3	16.2
A1	102.5	60.5	25.4	18.9
A2	110.5	67	24.2	19.9
A3	115.5	70.5	22.8	21.7
B1	139	78.5	19.8	19.1
B2	123	71.5	21.5	19.7
B3	125	73	21.9	19.4
B4	134	76	20.4	19.6

对涂层每隔 7 d 的接触角进行测试,图 7 为涂层表面水接触角随 PSO 渗出时间的变化,可知各涂层的水接触角随 PSO 渗出呈现出逐渐减小的趋势,并且随着硅油渗出速率的降低,其接触角降低的速率同样减小。这是由于涂层表面渗出硅油后,相邻硅油之间的空隙相当于形成了一个内管径极小的“毛细管”。

在液体表面张力以及附加压强的作用下,使得涂层表面的接触角减小^[23]。

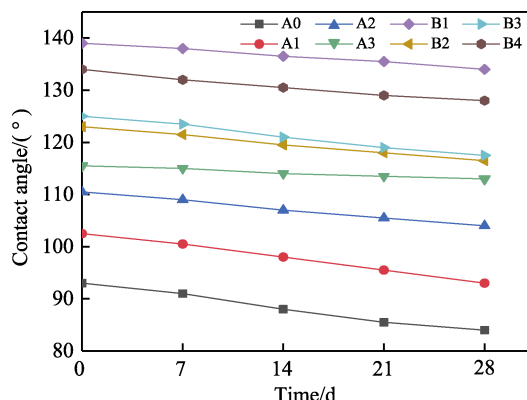


图 7 涂层水接触角随时间的变化

Fig.7 Variations in water contact angle of coating versus time

2.3 力学性能

为了研究涂层的力学性能随纳米 ZnO 含量的变化,取 A0、A1、A2、A3 涂层进行拉伸测试。图 8 为涂层的负载-变形曲线,结果表明,分散在涂层中的纳米 ZnO 颗粒可有效抑制 PDMS 在应力作用下的变形。这是由于纳米 ZnO 填充在涂层缺陷处,阻碍微裂纹的扩展,在涂层中形成的粒子网络之间的相互作用也会限制橡胶大分子运动以及提升涂层的抗拉伸能力。随着纳米 ZnO 含量的增加,涂层所能承受的最大负载呈现出先升高后降低的趋势,而变形量逐渐升高达到峰值后不再增加,故纳米 ZnO 的加入会提升涂层的力学性能,其最佳含量也存在一个范围。本次试验添加 10% 纳米 ZnO 的 A2 涂层相比于其他涂层,其拉伸性能更为优异。

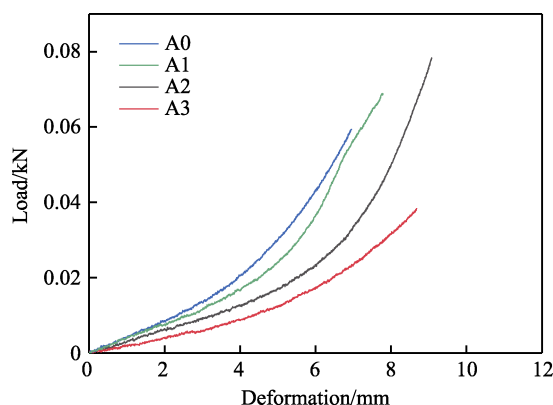


图 8 不同涂层的负载-变形曲线

Fig.8 Load-deformation curve of different coatings

2.4 抗菌性能

综合考虑涂层的拉伸性能以及硅油渗出速率,取上述实验中纳米 ZnO 的最佳配比 10%,结合仿生技术制作出带有圆柱形、十字形、肋条形、沟槽形织构

的协同防污涂层 B1、B2、B3、B4，并以无表面织构的 A0 涂层以及 A2 涂层作为对照组，进行抗菌性能测试研究。实验结束后，其表面大肠杆菌（*E. coli*）的粘附情况如图 9 所示，从涂层表面上粘附的菌落来看，相比于 A0 涂层（图 9a），添加 10% 纳米 ZnO 的 A2 涂层（图 9b）表面细菌的粘附数量明显降低。而在此基础上，具有表面微织构的 B1、B2、B3、B4 涂层，其抗菌粘附效果又进一步提升。通过菌落计数器软件对培养皿中的细菌数量进行计数如图 10a 所示，可见相比于 A0 涂层，在 4 种织构中，具有圆柱形织构的 B1 涂层具有最佳的抗菌粘附效果，表面细菌粘附量减少了 95%，而具有十字形织构 B2 涂层其细菌粘附量减少了 48%，略高于不带织构的 A2 涂层，

在 4 种织构中效果最差，其原因可能是涂层表面的细菌在水流的冲击下，被阻隔在十字织构凹坑之间无法脱离表面。

取空白对照涂层 C0 以及分别只含 PSO、圆柱形织构和 10% 纳米 ZnO 的涂层 A0、C1、C2 进行抗菌实验，并通过菌落计数器软件对培养皿中的细菌数量进行计数如图 10b 所示，可知相比于对照涂层 C0，只添加 10% PSO 的 A0 涂层表面细菌粘附数减少了约 35%，只添加纳米 ZnO 的 C2 涂层表面细菌粘附数减少了约 10%，而只添加圆柱形织构的 C1 涂层表面细菌粘附数减少了约 50%，所以在 3 种因素中，表面织构对于抗细菌粘附所占贡献最大，而纳米 ZnO 所占贡献最小。

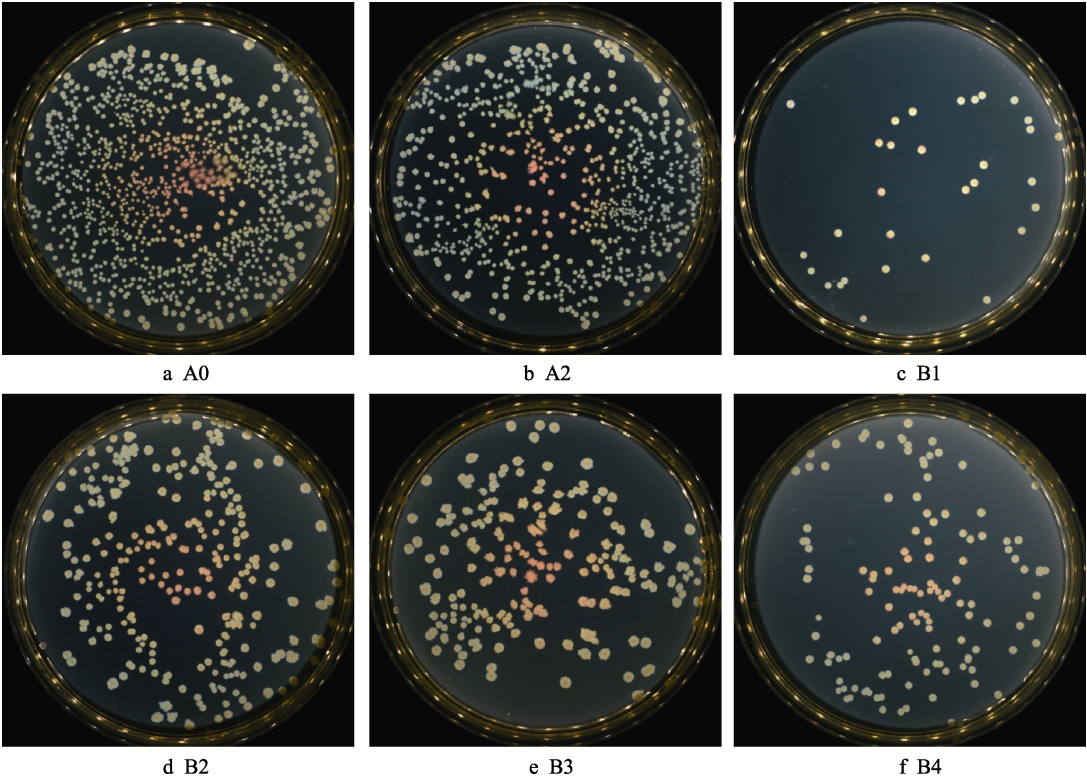


图 9 涂层表面细菌粘附情况
Fig.9 Bacteria adhesion on the coating surface

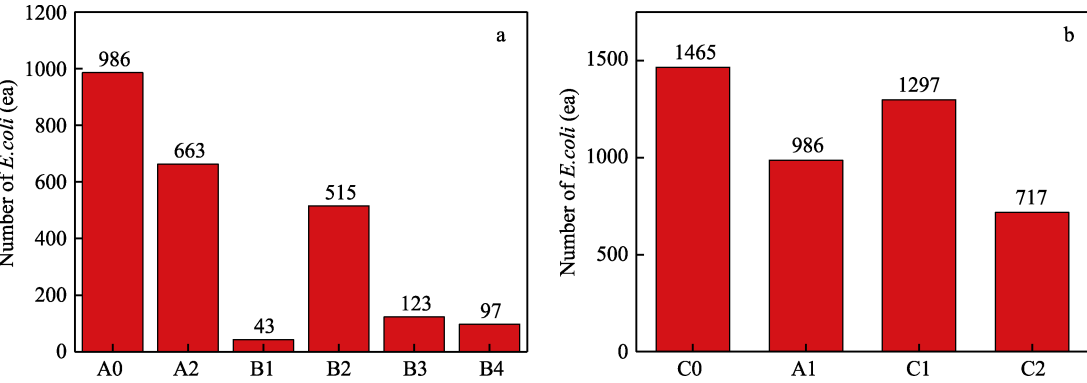


图 10 涂层表面大肠杆菌数目
Fig.10 Number of *E. coli* on the coating surface

3 结语

1) 随着涂层中纳米 ZnO 含量的增加,涂层的接触角升高,表面能降低,疏水性能提高并且表面硬度升高。

2) 在涂层中加入 10%非反应型苯基甲基硅油 PSO, PSO 在涂层表面的渗出速率随着纳米 ZnO 含量的增多而减少,纳米 ZnO 的加入会提高涂层的机械性能,综合考虑涂层的力学性能以及 PSO 渗出速率对于防污性能以及期效的影响,加入 10%ZnO 的涂层性能更优异。

3) 对含有 10%PSO 和 10%ZnO 的 4 种微织构涂层进行抑菌试验,相对于空白涂层,具有十字形织构的涂层的防污效果最差,表面细菌粘附量减少了 48%,而带有圆柱形织构的涂层表面细菌粘附量减少了 95%,防污效果最佳。

参考文献:

- [1] 秦立果, 杨浩, 董光能, 等. 柔性表面织构化在海洋装备减阻与防污上的应用[J]. 表面技术, 2019, 48(6): 150-157.
QIN Li-guo, YANG Hao, DONG Guang-neng, et al. Application of textured surface flexible materials in drag reduction and antifouling of marine equipment[J]. Surface technology, 2019, 48(6): 150-157.
- [2] 马世宁, 张占平. 舰船防污涂层技术的发展现状与趋势[J]. 中国表面工程, 2009, 22(6): 19-23.
MA Shi-ning, ZHANG Zhan-ping. Development and future trends of antifouling coatings for ship[J]. China surface engineering, 2009, 22(6): 19-23.
- [3] GARAVENTA F, PELLIZZATO F, FAIMALI M, et al. Imposax in Hexaplex trunculus at some sites on the North Mediterranean Coast as a base-line for future evaluation of the effectiveness of the total ban on organotin based antifouling paints[J]. Hydrobiologia, 2006, 555: 281-287.
- [4] DOBRETISOV S, DAHMS H U, QIAN P Y. Inhibition of biofouling by marine microorganisms and their metabolites [J]. Biofouling, 2006, 22(1): 43-54.
- [5] 陈立军, 张心亚, 陈焕钦. 环保型防污涂层材料研究进展[J]. 化工新型材料, 2005, 33(7): 43-46.
CHEN Li-jun, ZHANG Xin-ya, CHEN Huan-qin. The advance in the environmentally friendly antifouling coating [J]. New chemical materials, 2005, 33(7): 43-46.
- [6] 赵金榜. 无锡防污涂层材料的现状和发展(II)[J]. 现代涂料与涂装, 2005(3): 36-39.
ZHAO Jin-bang. Current situation and development of tin-free anti-fouling paint(II)[J]. Modern paint & finishing, 2005(3): 36-39.
- [7] FAY F, LINOSSIER I, PERON J J, et al. Antifouling activity of marine paints: Study of erosion[J]. Progress in organic coatings, 2007, 60(3): 194-206.
- [8] PETRONIS S, BERTSSON K, GOLD J, et al. Design and microstructuring of PDMS surfaces for improved marine biofouling resistance[J]. Journal of biomaterials science-polymer edition, 2000, 11(10): 51-72.
- [9] VASUDEVAN R, KENNEDY A J, MERRITT M, et al. Microscale patterned surfaces reduce bacterial fouling-microscopic and theoretical analysis[J]. Colloids and surfaces biointerfaces, 2014, 117: 225-232.
- [10] STEIN J, TRUBY K, WOOD C D, et al. Silicone foul release coatings: Effect of the interaction of oil and coating functionalities on the magnitude of macrofouling attachment strengths[J]. Biofouling, 2003, 19: 71-82.
- [11] WARE C S, SMITH-PALMER T, PEPOU-CHAPMAN S, et al. Marine antifouling behavior of lubricant-infused nanowrinkled polymeric surfaces[J]. Applied materials interfaces, 2018, 10(4): 4173-4182.
- [12] BA M, ZHANG Z P, QI Y H. The leaching behavior of phenylmethylsilicone oil and antifouling performance in nano-zinc oxide reinforced phenylmethylsilicone oil-polydimethylsiloxane blend coating[J]. Progress in organic coatings, 2018, 125: 167-176.
- [13] FERRARI M, BENEDETTI A. Superhydrophobic surfaces for applications in seawater[J]. Advances in colloid and interface science, 2015, 222: 291-304.
- [14] TRUBY K, WOOD C, STEIN J, et al. Evaluation of the performance enhancement of silicone biofouling-release coatings by oil incorporation[J]. Biofouling, 2000, 15(1-3): 141-150.
- [15] GALHENAGE T P, HOFFMAN D, SILBERT S D, et al. Fouling-release performance of silicone oil-modified siloxane-polyurethane coatings[J]. ACS applied materials interfaces, 2016, 8(42): 29025-29036.
- [16] BA M, ZHANG Z P, QI Y H, et al. The dispersion tolerance of micro/nano particle in poly dimethylsiloxane and its influence on the properties of fouling release coatings based on polydimethylsiloxane[J]. Coatings, 2017, 7(7): 107.
- [17] JHAVERI J H, MURTHY Z V P. A comprehensive review on anti-fouling nanocomposite membranes for pressure driven membrane separation processes[J]. Desalination, 2016, 379: 137-154.
- [18] SELIM M S, SHENASHEN M A, EL-SAFY S A, et al. Recent progress in marine foul-release polymeric nanocomposite coatings[J]. Progress in materials science, 2017, 87: 1-32.
- [19] SELIM M S, EL-SAFY S A, SHENASHEN M A, et al. Progress in biomimetic leverages for marine antifouling using nanocomposite coatings[J]. Journal of material chemistry B, 2020, 17: 1-32.
- [20] SELIM M S, YANG H, WANG F Q, et al. Silicone/ZnO nanorod composite coating as a marine antifouling surface[J]. Applied surface science, 2019, 466: 40-50.
- [21] SELIM M S, YANG H, EL-SAFY S A, et al. Superhydrophobic coating of silicone-MnO₂ nanorod composite for marine antifouling[J]. Colloids and surfaces A: Physicochemical and engineering aspects, 2019, 570: 518-530.
- [22] SELIM M S, YANG H, WANG F Q, et al. Silicone/Ag@SiO₂ core-shell nanocomposite as a self-cleaning antifouling coating material[J]. RSC advances, 2018, 8: 9910-9921.
- [23] 王科, 于雪艳, 陈绍平, 等. 硅油对低表面能有机硅防污涂料性能的影响[J]. 涂料工业, 2009, 39(5): 39-42, 46.
WANG Ke, YU Xue-yan, CHEN Shao-ping, et al. Effect of silicone oil on properties of low surface energy silicone antifouling coatings[J]. Paint & coatings industry, 2009, 39(5): 39-42.