

## 无杀生剂型防污涂料的研究进展

曹京宜<sup>1</sup>, 方志刚<sup>1</sup>, 于良民<sup>3</sup>, 杨延格<sup>1,2</sup>, 李霞<sup>3</sup>, 倪春花<sup>3</sup>, 赵海洲<sup>3</sup>

(1.中国人民解放军 92228 部队, 北京 100072; 2.海军研究院 博士后科研工作站, 北京 100073;  
3.中国海洋大学 海洋化学理论与工程技术教育部重点实验室, 山东 青岛 266100)

**摘要:** 综述了几种无杀生剂的防污涂料包括低表面能防污涂料、仿生防污涂料、表面自愈型防污涂料等的研究现状。阐述了该类防污涂料商品化产品的应用现状, 其中国外公司的低表面能防污涂料, 如阿克苏诺贝尔旗下 IP 公司的 Intersleek 系列、JOTUN 公司的 Sealion Repulse 等占据着中国防污涂料市场 80% 以上的份额, 并对该类涂料的发展趋势进行了展望。

**关键词:** 无杀生剂; 防污涂料; 低表面能; 仿生; 自愈

**DOI:** 10.7643/issn.1672-9242.2019.12.001

**中图分类号:** TQ637.2 **文献标识码:** A

**文章编号:** 1672-9242(2019)12-0001-06

### Research Progress of Pesticide-free Antifouling Coatings

CAO Jing-yi<sup>1</sup>, FANG Zhi-gang<sup>1</sup>, YU Liang-min<sup>3</sup>, YANG Yan-ge<sup>1,2</sup>, LI Xia<sup>3</sup>, NI Chun-hua<sup>3</sup>, ZHAO Hai-zhou<sup>3</sup>  
(1. Unit 92228, People's Liberation Army, Beijing 100072, China; 2. Postdoctoral Research Station of Naval Research Academy, Beijing 100073, China; 3. Key Laboratory of Marine Chemistry Theory and Technology, Ministry of Education, Ocean University of China, Qingdao 266100, China)

**ABSTRACT:** The research status of several anti-fouling antifouling coatings (including low surface energy antifouling coatings, biomimetic antifouling coatings and surface self-healing antifouling coatings) was reviewed in this paper. The application status of this kind of antifouling coatings commercial products was expounded, among which the low surface antifouling coatings of foreign companies such as the Intersleek series of IP company owned by Akzonobel and the Sealion Repulse of JOTUN company, and so on, accounted for more than 80% of the market share of antifouling coatings in China. The development trend of this kind of coatings was prospected.

**KEY WORDS:** pesticide-free antifouling; antifouling coatings; low surface energy; biomimetic self-healing

海洋生物污损是开发和利用海洋和岛礁资源过程中面临的巨大挑战, 对国民经济发展和国防安全均造成了严重的危害。污损生物附着在船舶上, 可造成船舶航行时表面摩擦力增加、航速降低、燃油消耗增加等。同时, 生物污损还会加重岛礁各类装备和设施的腐蚀<sup>[1]</sup>, 带来巨大的经济损失。据报道, 全球每年由于生物污损造成的经济损失高达数千亿美元, 且呈持续增长趋势<sup>[2]</sup>。与此同时, 海洋生物污损还会引起

温室气体排放增多, 最终导致生物入侵<sup>[3-4]</sup>。

在众多防污方法中, 涂装防污涂料被认为是最经济有效的一种, 广泛应用于船舶和岛礁工程建设中。其中, 三丁基锡自抛光防污涂料 (TBT-SPC) 因其优异的防污性能曾被誉为“特效武器”, 在 20 世纪 60—70 年代广泛应用<sup>[5-6]</sup>。随后研究发现, TBT-SPC 会导致养殖的太平洋牡蛎产卵减少、发育不良、壳体畸变, 并且会进一步通过海产品食物链

进入人体,危害健康<sup>[7-9]</sup>,因此已被国际海事组织(IMO)禁用<sup>[10]</sup>。随着人们对生存环境安全和环保意识的逐渐加强,环保型防污涂料已成为当前研发的重点。环保型防污涂料包括两类:一类是含有杀生剂的防污涂料,主要通过释放化学活性物质,特别是具有潜在环境危害的物质作为防污剂来防止生物污损;另一类是不含有杀生剂的防污涂料,该类涂料借助材料表面特殊的结构(化学结构及微观结构等)来实现防污目的,对环境完全友好,是当前防污涂料领域的研究热点以及未来主要的发展方向。主要包括低表面能防污涂料、仿生防污涂料、表面自愈型防污涂料等。

## 1 低表面能防污涂料

低表面能防污涂料是借助防污涂料的低表面能性能,使海生物难以附着或附着后容易脱落来实现防污的。由于是基于物理作用进行防污,没有杀生剂等毒性物质的释放,因此低表面能防污涂料从根本上解决了防污涂料的环境污染问题,已成为目前环保型防污涂料的重点研发方向<sup>[6]</sup>。Brady<sup>[11-12]</sup>认为,低表面能防污涂料的聚合物应具备低弹性模量、具有分子水平的平滑表面、适当的涂膜厚度、物理和化学稳定性好等特点,而有机硅和有机氟聚合物是满足上述要求的最佳候选。

### 1.1 有机硅低表面能防污涂料

有机硅树脂是高度交联具有网状结构的聚有机硅氧烷,由于其弹性好、表面能低、热氧化性能稳定,且耐候性能突出,是良好的防污材料。1961年Robbart首次报道以交联的有机硅树脂作为海洋防污涂料,可有效避免藤壶的附着<sup>[6]</sup>。随后在1972年,W. J. Mueller获授权了第一个有机硅防污涂料专利,该涂料以硅橡胶为基料<sup>[13]</sup>,但因存在固化时间长、附着力差等问题,应用意义不大。2006年聚二甲基硅氧烷(PDMS)涂料首次商业化,PDMS因其较低的表面性能<sup>[14]</sup>以及良好的持久性被认为是应用性能好的无杀生剂型防污涂料<sup>[15-16]</sup>。在上述基础上,研究者又继续对硅氧烷进行研究,取得了一系列进展。如Cheng等<sup>[17]</sup>通过将甲基三乙氧基硅烷和四乙氧基硅烷的水解和缩合,制备了一种均匀、透明、光滑的新型聚硅氧烷涂层。该涂层疏水性高,附着力好,且透光率高,耐腐蚀,可作为金属和塑料表面的保护膜。Galhenage等<sup>[18]</sup>合成了系列具有PDMS和聚乙二醇(PEG)的多异氰酸酯预聚物,并将其掺入硅氧烷-聚氨酯(SiPU)涂料中,制备了两亲性的防污涂料。生物实验结果显示,藤壶在设计涂层上的粘附强度极低,贻贝也更加容易除去。

有机硅材料独特的分子结构使得涂料与基材的

结合力差,导致涂层容易脱落<sup>[19]</sup>。单纯以有机硅聚合物为基体的涂层很容易受到损伤,力学性能和密合性均较差。针对以上问题,往往采用改性手段对有机硅涂料的性能进行完善。如Selim等<sup>[20]</sup>通过溶胶-凝胶技术合成了具有[110]面的TiO<sub>2</sub>纳米球,并通过聚合物溶液浇筑制备了不同浓度纳米填料的硅氧烷纳米复合材料。该材料经紫外-可见光照射后,纳米填料浓度在0.5%时表现出最佳的自清洁性能。Peresa等<sup>[16]</sup>将蜂胶添加在硅胶基质涂层中,并用多种方法证明添加蜂胶可增加涂层最终的热稳定性,同时保持了硅酮水接触角高的应用效果。细菌实验显示,革兰氏阳性金黄色葡萄球菌的细胞粘附性降低,海上试验证明,含蜂胶防污涂料的防污期效超过11个月。Selim等<sup>[21]</sup>制备了一种三元纳米复合材料硅树脂/氧化石墨烯-氧化铝复合涂层,研究了纳米复合材料的超疏水性、表面自由能和粗糙拓扑等表面特性以及涂层材料的物理力学特征,证明制备的纳米复合材料不仅具有超疏水性、高热稳定性,而且经济节约。Barletta等<sup>[22]</sup>制备了具有两亲特性的新型防污涂料,该体系由一种耐腐蚀的聚硅氧烷-聚酯混合树脂作为基料,并利用该树脂上富含的羟基与聚氨酯偶联的多元醇相结合。该涂层的亲水和疏水结构是通过侧链引入异氰酸酯固化剂来实现的。选取了两种地中海海洋生物对该涂层的防污性能进行评价,证实其具有良好的防污性能。

### 1.2 有机氟低表面能防污涂料

有机氟聚合物具有最低的表面张力,含有长链的全氟烷基化合物,不仅显示出憎水性,而且对普通的烃、油类也具有憎油性,因此利用氟化树脂改善基料的表面张力可有效抑制海洋生物附着。研究表明,理想的有机氟防污涂料应具备表面光滑、氟含量高、氟化基团稳定等特点<sup>[23]</sup>。

覃杉等<sup>[24]</sup>制备了含氟嵌段共聚物聚丙烯酸叔丁酯-b-聚甲基丙烯酸全氟壬烯氧基乙酯(PtBA-b-PFNEMA12)的纳米聚合物颗粒,这种纳米结构的存在有利于增强表面的疏水性及抗污损能力。Sun等<sup>[25]</sup>以N-(3,4-二羟基苯基)乙烷甲基丙烯酸酯(DMA)和2,2,2-甲基丙烯酸三氟乙酯(TFME)通过自由基聚合,制备含有邻苯二酚和三氟甲基侧链的甲基丙烯酸共聚物,通过改变DMA和TFME的比例,获得一系列不同氟含量的聚合物。实验结果表明,这类树脂显示出优异的防污性能,可被用作环境友好型海洋防污涂层。Gao等<sup>[26]</sup>用2-全氟辛基甲基丙烯酸酯封端聚(正烷基甲基丙烯酸酯),形成了有序的氟化链结构。蛋白质(纤维蛋白原)在表面的吸附随着CF<sub>3</sub>/CF<sub>2</sub>比值的增加而线性下降,而—CF<sub>3</sub>基团的紧密排列使材料具有非常低的表面能,进一步增加了材料抗蛋白质粘附的性能。

### 1.3 氟硅低表面能防污涂料

有机氟树脂中 C—F 键能高达 486 kJ/mol, 为刚性聚合物, 主要通过界面之间的剪切使污损生物脱落从而起到防污作用, 因而所需的能量高。有机硅树脂涂层弹性好, 主要通过剥离方式来实现表面污损生物的脱落, 因而所需的能量少。以氟硅树脂为基料的氟硅防污涂料兼顾了有机氟树脂和有机硅树脂的优点, 制备的涂层具有更好的憎水、憎油和防污性能, 且解决了有机氟树脂价格昂贵、有机硅树脂涂膜软易变形等问题, 因此在未来无毒防污材料领域发展潜力巨大<sup>[27]</sup>。

Weng 等<sup>[28]</sup>基于多嵌段共聚物(PDMS-*b*-PEG)<sub>*m*</sub>和三甲氧基硅烷合成了三甲氧基硅烷封端的 PEG 前驱体, 然后与含氟前驱体(FMS-9922)/有机硅树脂通过缩合制备出含 PEG 的氟硅氧烷弹性体防污涂层。研究表明, 与不含氟的涂层相比, 所制备的含氟两亲涂层表现出更优异的抗蛋白吸附、抑菌和抑制硅藻吸附性能。Tang 等<sup>[29]</sup>合成了由聚硅氧烷骨架和甲基丙烯酸酯氧基/氟化侧基组成的新型可紫外光固化的聚硅氧烷, 通过光聚合获得了一系列基于合成的聚硅氧烷和环氧甲基丙烯酸酯的 UV 固化复合涂层。其中, 硅氧烷可以提高涂层的柔韧性和光泽度, 氟化基团可以提高涂层的硬度, 而氟和硅都可以增加涂层的热稳定性和耐水性, 并降低其表面能。Thunemann 等<sup>[30]</sup>用商业化的产品氨基官能化的聚硅氧烷与全氟十二烷酸混合, 其中全氟十二烷酸与胺部分形成络合物得到橡胶状材料。该材料对水和油均具有很高的排斥性, 这是因为材料表面—CF<sub>3</sub>基团的富集, 使得表面具有极低的临界表面张力(低至 6 mN/m)。

研究表明, 除共聚外, 在有机硅中相对分子质量低的物理共混惰性有机氟化合物(如全氟聚醚等), 也能显著提高涂层的防污性能<sup>[31-32]</sup>。除此之外, 将具有反应活性的有机氟交联剂与有机硅复合也能显著改善涂层的性能。如  $\alpha,\omega$ -二羟基 PDMS 在硅氧烷封端的氟化交联剂作用下交联固化, 能形成具有更光滑表面的涂层, 该涂料具有较大的防污潜力<sup>[33]</sup>。

### 1.4 商品化的低表面能防污涂料

目前商用船舶防污涂料绝大多数是国外大涂料公司(如 HEMPEL、JOTUN、IP、SIGMA、NIPPON 等)的产品, 他们占据着中国防污涂料市场 80% 以上的份额。其中低表面能防污涂料的代表是阿克苏诺贝尔旗下 IP 公司的旗舰产品 Intersleek 系列, 包括 Intersleek 1001、Intersleek 1100SR、Intersleek 717、Intersleek 7180、Intersleek 731、Intersleek 731-USA、Intersleek 737、Intersleek 757、Intersleek 970 共九种产品。在上述众多产品中, Intersleek 1001 是最新的产品, 它利用了最新的污损控制技术——Lanion technology, 并使用了生物再生原料。这种产品涂层

表面非常光滑, 平均船身粗糙度很低, 具有良好的防污性能。Intersleek 1100SR 是 IP 公司应用最广泛、用量最大的防污涂料产品, 它是行业内第一个具有专利氟聚合物技术的无杀生剂、污损释放型涂料, 其独特的表面化学特性能够抑制有机体黏液的沉降与粘附。截至目前, Intersleek 1100SR 共有 1400 多个应用, 其中 2017 年, 纳齐拉特公司(Nakilat)运营的 Al Gattara LNG 运输船实现了 1000 艘的里程碑, 实船应用图片如图 1 所示。AkzoNobel 公司还与卡塔尔航运和海运巨头 Nakilat 签订了两年提供 Intersleek 1100SR 防污涂料的合同。这意味着到 2018 年底, Nakilat 全球的 108 艘用来运输 64 万升液化天然气船都使用了 Intersleek 1100SR 防污涂料。



图 1 Intersleek 1100SR 实船应用

HEMPEL 公司的低表面能防污涂料包括 77500 和 87500, 其中 87500 是第三代有机硅不沾污涂料。该涂料为双组分、高固体份产品, 涂层中的水凝胶微层能有效降低污损生物的附着力, 从而实现自清洁。JOTUN 公司的 Sealion Repulse 低表面能防污涂料产品创新性地有机硅表面引入了纳米结构, 该结构进入水中可产生纳米尺寸的弹簧层。当有生物附着时, 弹簧层被压缩产生反弹力, 从而使污损生物不易附着。该纳米弹簧层的污损释放和抗生物附着性能使得涂层表面更平滑, 防污期效可达 10 年。Chugoku 海洋涂料公司的低表面能防污涂料 CMP BIOCLEAR HB 和 CMP BIOCLEAR R 也是具有极低表面能的硅树脂基防污涂层, 不仅表面疏水性能良好, 而且涂层弹性较大, 使得藤壶和其他海洋生物难以粘附。

## 2 仿生表面微结构防污涂料

仿生防污涂料是仿照鲨鱼、海豚等动植物表面的微观结构, 通过化学手段延伸出来的一种新型防污涂料。由于该类材料完全依赖表面特殊的微结构来防污, 因此对环境完全友好, 近年来已成为科学家们研究的热点<sup>[34-37]</sup>。Bixler 等<sup>[38]</sup>受水稻叶启发, 用光刻和热压花技术制成了四个微结构表面, 并通过抗微生物附着性能测试, 为新型防污微结构的开发提供了重要

的参考。Arisoy 等<sup>[39]</sup>利用软纳米压印光刻在聚对苯二甲酸乙二醇酯基上印刷鲨鱼皮微观结构,并创造性地在其中引入了二氧化钛纳米粒子。结果表明,二氧化钛纳米粒子质量百分数为 90%时,膜的硬度和模量分别从 0.28 GPa 和 4.8 GPa 显著增加至 0.49 GPa 和 16 GPa。与具有相同化学组成的光滑薄膜相比,光催化鲨鱼皮图案表面使大肠杆菌(大肠杆菌)的附着减少约 70%。Du 等<sup>[40]</sup>受壁虎脚自洁性启发,利用液体注入的方法在阳极氧化铝模板表面制备了超疏油性聚丙烯酰胺凝胶微刷,然后用刺激响应性聚合物纳米刷对其进行修饰。其中聚 3-磺基甲基丙烯酸钾盐纳米刷修饰的微/纳米刷双结构表面对小球藻、杜氏藻、舟形藻具有优异的防污效果。

### 3 表面自愈型防污涂料

在过去的十几年中,对防污涂料的研究往往集中在涂层表面功能结构的设计上。例如自清洁、抗菌或抑制生物附着等,这些功能与表面特性如化学成分、物理性质和表面形貌等密切相关。然而涂层表面是动态的,很容易损坏,这会导致其功能下降或迅速丧失。如防污涂层表面附着蛋白质后,结构会产生缺陷,使得海洋生物如真菌、藻类等附着速率加快,进而影响其防污效果。利用自愈机制完成涂层修复功能,可以保持涂层的高性能,延长其使用寿命,因此涂层的智能化自愈技术已成为涂料行业关注的焦点<sup>[41]</sup>。Liu 等<sup>[42]</sup>通过溶胶-凝胶和热喷涂技术成功制备了超疏水的聚偏二氟乙烯(PVDF)/聚酯改性有机硅树脂(PMSR)/微球  $\text{Na}_2\text{CO}_3@\text{SiO}_2$  涂层,接触角可达  $158^\circ$ 。该涂层在经过 10 次摩擦/修复测试循环后,仍可以恢复其原本的超疏水性,且在碱性条件下也显示出了超疏水稳定性。Chen 等<sup>[43]</sup>开发了一种自愈涂层桐油微胶囊,可作为愈合剂用于环氧涂层中。Lim 等<sup>[44]</sup>制备了含有二异氰酸酯复合物的微胶囊,可用于涂层划伤后的自修复。Sovan 等<sup>[45]</sup>制备了以两性离子嵌段共聚物为基础的多功能自愈防污水凝胶,并利用深度传感技术研究了自愈前后凝胶的力学性能,研究了牛血清白蛋白(模型蛋白)在水凝胶涂层上的吸附情况。实验证明,制备的两性离子水凝胶可以减少生物膜的形成,此多功能水凝胶为自愈防污水凝胶涂料的应用开辟了新的方向。

### 4 其他无杀生剂防污涂料

生物有机金属具有较低的表面能,且制备过程简单,是实现绿色防污的一条新途径。Wong 等<sup>[46]</sup>利用生物肽与金属反应,发现肽以一种全新的化学形式自发与不锈钢发生了反应,生成了一种低表面能生物有机金属物质,可应用于低表面能防污。Davis 等<sup>[47-48]</sup>通过 IV 型绿脓杆菌菌毛顶端的受体结合域(RBD)

与 304 不锈钢表面结合,形成了一种生物有机不锈钢。通过性能测试结果发现,这种新型材料的腐蚀率只有普通不锈钢腐蚀率的 50%,材料表面附着力由  $(56.7\pm 10.5)$  nN 下降到了  $(19.4\pm 8.8)$  nN。同时发现,改变受体结合域蛋白的结构可以改变新材料的防污性能,这使得生物有机金属具有广泛的应用前景。

AkzoNobel 公司将开发一种使用紫外线发光二极管(UV-LED)的防污技术,此技术将 AkzoNobel 的涂层保护和粘接技术与皇家飞利浦在 UV-LED 照明和电子领域无与伦比的技术相结合,旨在开发一种绿色、经济可行的水下污损预防技术。该创新将紫外线发光二极管集成到一个保护涂层中,允许紫外线从涂层表面发出,达到预防区域表面生物附着的目的,防污效果如图 2 所示。

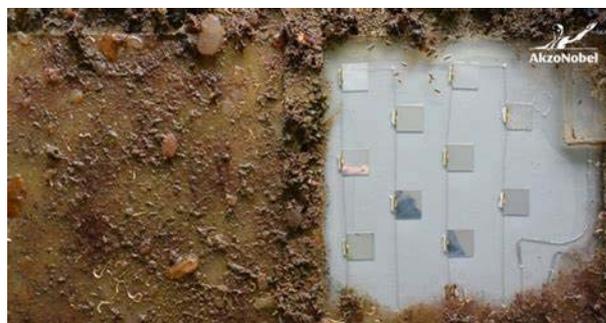


图 2 紫外线发光二极管(UV-LED)防污涂层  
实海防污效果

### 5 结语

随着有机锡等毒性防污涂料的禁用,无毒环保型防污涂料已经占据发展主流,而无杀生剂的防污涂料成为该领域应用的大势所趋和当前的研究热点。在此形势下,最大程度地提升无杀生剂防污涂料的防污性能是当务之急。因此,如何将现有的各种防污技术有机结合起来,实现性能融合是解决该问题的有效途径。如将涂料的低表面性能和自抛光性能结合、防污性能与自愈性能结合等,这也将是未来的主要发展方向。

#### 参考文献:

- [1] 张盾,王毅,王鹏,等. 环境生物腐蚀污损与防护[J]. 装备环境工程, 2016, 13(4): 22-27.
- [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] LINDHOLDT A, DAMJOHANSE K, OLSE S M, et al. Effects of Biofouling Development on Drag Forces of hull Coatings for Ocean-going Ships: A Review[J]. J Coat Technol Res, 2015, 12(3): 415-444.

- [4] SWEAT L H, SWAIN G W, HUNSUCKER K Z, et al. Transported Biofilms and Their Influence on Subsequent Macrofouling Colonization[J]. *Biofouling*, 2017, 33(5): 433-449.
- [5] PERES R S, BALDISSERA A F, ARMELIN E, et al. Marine-friendly Antifouling Coating Based on the Use of a Fatty Acid Derivative as a Pigment[J]. *Mater Res-Ibero-Am J*, 2014, 17(3): 720-727.
- [6] LEJARS M, MARGAILLAN A, BRESSY C. Fouling Release Coatings: A Nontoxic Alternative to Biocidal Antifouling Coatings[J]. *Chem Rev*, 2012, 112(8): 4347-4390.
- [7] THOMAS L D, SHAH H, GREEN S A, et al. Tributyltin Exposure Causes Decreased Granzyme B and Perforin Levels in Human Natural Killer Cells[J]. *Toxicology*, 2004, 200(2-3): 221-233.
- [8] FINNEGAN C, RYAN D, ENRIGHT A M, et al. A Review of Strategies for the Detection and Remediation of Organotin Pollution[J]. *Crit Rev Env Sci Tec*, 2018, 48(1): 77-118.
- [9] LAGERSTRÖM M, STRAND J, EKLUND B, et al. Total Tin and Organotin Speciation in Historic Layers of Antifouling Paint on Leisure Boat Hulls[J]. *Environ Pollut*, 2017, 220(B): 1333-1341.
- [10] YEBRA D M, KIIL S, DAMJOHANSEN K. Antifouling Technology-past, Present and Future Steps Towards Efficient and Environmentally Friendly Antifouling Coatings[J]. *Prog Org Coat*, 2004, 50(2): 75-104.
- [11] BRADY R F. Properties Which Influence Marine Fouling Resistance in Polymers Containing Silicon and Fluorine[J]. *Prog Org Coat*, 1999, 35(1-4): 31-35.
- [12] AYDA G A, CATARINA C E, GIJSBERTUS D. Non-toxic, Non-biocide-release Antifouling Coatings Based on Molecular Structure Design for Marine Applications[J]. *J Mater Chem B*, 2015, 32: 6547-6570.
- [13] MUELLER W J, NOWACKI L J. Ship's Hull Coated with Antifouling Silicone Rubber: US, 3702778[P]. 1972-11-14.
- [14] BAIER R E. Surface Behaviour of Biomaterials: The Theta Surface for Biocompatibility[J]. *J Mater Sci: Mater Med*, 2006, 17(11): 1057-1062.
- [15] CIRIMINNA R, BRIGHT F V, PAGLIARO M. Ecofriendly Antifouling Marine Coatings[J]. *ACS Sustain Chem Eng*, 2015, 3(4): 559-565.
- [16] RAFAEL S P, ARIANE V Z, FLÁVIA R B, et al. Multifunctional Coatings Based on Silicone Matrix and Propolis Extract[J]. *Prog Org Coat*, 2018, 123: 223-231.
- [17] CHENG J, LIU Y, CHE H, et al. The Preparation and Properties of a Transparent Coating Based on Organic Silicone Resins[J]. *Anti-Corros Method M*, 2015, 62(1): 48-52.
- [18] GALHENAGE T P, WEBSTER D C, MOREIRA A M S, et al. Poly (Ethylene) Glycol-modified, Amphiphilic, Siloxane-Polyurethane Coatings and Their Performance as Fouling-release Surfaces[J]. *J Coat Technol Res*, 2017, 14(2): 307-322.
- [19] JIAN A Q, TANG X L, FENG Q L, et al. A PDMS Surface Stress Biosensor with Optimized Micromembrane: Fabrication and Application[J]. *Sensor Actuat B-Chem*, 2017, 242: 969-976.
- [20] SELIM M S, EL-SAFTY S A, EL-SOCKARY M A, et al. Smart Photo-Induced Silicone/TiO<sub>2</sub> Nanocomposites with Dominant[110] Exposed Surfaces for Self-cleaning Foul-release Coatings of Ship Hulls[J]. *Mater Design*, 2016, 101: 218-225.
- [21] SELIM M S, EL-SAFTY S A, FATTHALLAHD N A, et al. Silicone/Graphene Oxide Sheet-alumina Nanorod Ternary Composite for Superhydrophobic Antifouling Coating[J]. *Prog Org Coat*, 2018, 121: 160-172.
- [22] BARLETTA M, AVERSA C, PIZZIA E, et al. Design, Development and First Validation of "Biocide-free" Anti-fouling Coatings[J]. *Prog Org Coat*, 2018, 123: 35-46.
- [23] 张人韬. 水性氟硅涂料及其自分层效果研究[J]. *新型建筑材料*, 2002(6): 19-21.
- [24] QIN S, LI H, YUAN W Z, et al. Fluorine Containing Block Copolymer Particles with Surface and Internal Hierarchical Microphase Separation Structures[J]. *Soft Matter*, 2012, 8: 2471-2476.
- [25] SUN Q H, LI H Q, XIAN C Y, et al. Mimetic Marine Antifouling Films Based on Fluorine-containing Polymethacrylates[J]. *Appl Surf Sci*, 2015, 344: 17-26.
- [26] GAO J, YAN D H, NI H G, et al. Protein-resistance Performance Enhanced by Formation of Highly-ordered Perfluorinated Alkyls on Fluorinated Polymer Surfaces[J]. *J Colloid Interface Sci*, 2013, 393: 361-368.
- [27] 高志强, 江社明, 张启富, 等. 含氟低表面能海洋防污涂料的研究进展[J]. *电镀与涂饰*, 2017, 36(6): 273-279.
- [28] WENG B, SHANG D, JIN L J, et al. Preparation and Performance of Silicone-based Amphiphilic Antifouling Coating with Fluorine and PEG Moieties[J]. *Acta Polymerica Sinica*, 2017, 6: 990-998.
- [29] TANG C, LIU W, MA S, et al. Synthesis of UV-curable Polysiloxanes Containing Methacryloxy/Fluorinated Side Groups and the Performances of Their Cured Composite Coatings[J]. *Prog Org Coat*, 2010, 69(4): 359-365.
- [30] THUNEMANN A F, KUBLICKAS R H. Low Surface Energy Polysiloxane Complexes[J]. *J Mater Chem*, 2001, 11: 381-384.
- [31] MIELCZARSKI J A, MIELCZARSKI E, GALLI G, et al. The Surface-segregated Nanostructure of Fluorinated Copolymer-poly (Dimethylsiloxane) Blend Films[J]. *Langmuir*, 2010, 26(4): 2871-2876.
- [32] MARABOTTI I, MORELLI A, ORSINI L M, et al. Fluorinated/Siloxane Copolymer Blends for Fouling Release: Chemical Characterisation and Biological Evaluation with Algae and Barnacles[J]. *Biofouling*, 2009, 25(6): 481-493.

- [33] BERGLIN M, WYNNE K J, GATENHOLM P. Fouling-release Coatings Prepared From-dihydroxypoly (Dimeth-Ylsiloxane) Cross-linked with (Heptadecafluoro-1, 1, 2, 2-tetrahydrodecyl) Triethoxysilane[J]. *J Colloid Interface Sci*, 2003, 257(2): 383-391.
- [34] KANG T, BANQUY X, HEO J, et al. Mussel-inspired Anchoring of Polymer Loops That Provide Superior Surface Lubrication and Antifouling Properties[J]. *ACS Nano*, 2016, 10(1): 930-937.
- [35] HAN Z, MU Z, YIN W, et al. Biomimetic Multi-functional Surfaces Inspired from Animals[J]. *Adv Colloid Interface Sci*, 2016, 234: 27-50.
- [36] XU L Q, PRANANTYO D, NEOH K, et al. Thiol Reactive Maleimido-containing Tannic Acid for the Bioinspired Surface Anchoring and Post-functionalization of Antifouling Coatings[J]. *ACS Sustain Chem Eng*, 2016, 4(8): 264-4272.
- [37] PRANANTYO D, XU L Q, NEOH K G, et al. Antifouling Coatings Via Tethering of Hyperbranched Polyglycerols on Biomimetic Anchors[J]. *Ind Eng Chem Res*, 2016, 55(7): 1890-1901.
- [38] BIXLER G B, THEISS A, BHUSHAN B, et al. Anti-fouling Properties of Microstructured Surfaces Bio-inspired by Rice Leaves and Butterfly Wings[J]. *J Colloid Interface Sci*, 2014, 419: 114-133.
- [39] ARISOY F D, KRISTOPHER W K, HOMYAK B, et al. Bioinspired Photocatalytic Shark-Skin Surfaces with Antibacterial and Antifouling Activity Via Nanoimprint Lithography[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2018, 10(23): 20055-20063.
- [40] DU T, MA S, PEI X, et al. Bio-inspired Design and Fabrication of Micro/Nano-brush Dual Structural Surfaces for Switchable Oil Adhesion and Antifouling[J]. *Small*, 2017, 13(4): 1-12.
- [41] BANERJEE S L, BHATTACHARYA K, SAMANTA S, et al. Self-healable Antifouling Zwitterionic Hydrogel Based on Synergistic Phototriggered Dynamic Disulfide Metathesis Reaction and Ionic Interaction[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2018, 10(32): 27391-27406.
- [42] LIU Z, WANG H, ZHANG X, et al. Durable and Self-healing Superhydrophobic Polyvinylidene Fluoride (PVDF) Composite Coating with In-situ Gas Compensation Function[J]. *Surf Coat Tech*, 2017, 327: 18-24.
- [43] CHEN Y, XIA C, SHEPARD Z, et al. Selfhealing Coatings for Steel-reinforced Concrete[J]. *ACS Sustain Chem Eng*, 2017, 5: 3955-3962.
- [44] LIM Y J, SONG Y K, KIM D M, et al. Preparation of Isophorone Diisocyanate-loaded Microcapsules and Their Application to Self-healing Protective Coating[J]. *Polymer-korea*, 2015, 39(1): 56-63.
- [45] SOVAN L B, KOUSHIK B, SARTHIK S, et al. Self-Healable Antifouling Zwitterionic Hydrogel Based on Synergistic Phototriggered Dynamic Disulfide Metathesis Reaction and Ionic Interaction[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2018, 10: 27391-27406.
- [46] WONG W Y, CAMPBELL A P, MCINNES C, et al. Structure-function Analysis of the Adherence-binding Domain on the Pilin of *Pseudomonas Aeruginosa* Strains PAK and KB7[J]. *Biochemistry*, 1995, 34(40): 12963-12972.
- [47] DAVIS E M, LI D Y, IRVIN R T. A Peptide-stainless Steel Reaction That Yields a New Bioorganic-metal State of Matter[J]. *Biomaterials*, 2011, 32(23): 5311-5319.
- [48] DAVIS E M, LI D, SHAHROOEI M, et al. Evidence of Extensive Diversity in Bacterial Adherence Mechanisms That Exploit Unanticipated Stainless Steel Surface Structural Complexity for Biofilm Formation[J]. *Acta Biomaterialia*, 2013, 9(4): 6236-6244.