

# 氟硅共聚改性提高聚丙烯酸酯力学和疏水性能的研究

胡月<sup>1</sup>, 李凤艳<sup>1\*</sup>, 蔚红建<sup>2</sup>, 赵天波<sup>3</sup>

(1. 北京石油化工学院化学工程学院, 北京 102617; 2. 西安近代化学研究所, 陕西 西安 710065; 3. 北京理工大学化学与化工学院, 北京 100081)

**摘要:**为改善聚丙烯酸酯表面能高、力学性能较差的缺点,以丙烯酸酯为主要单体,甲基丙烯酸十二氟庚酯、四甲基四乙烯基环四硅氧烷为功能单体,采用核壳乳液聚合法合成了水性聚氟硅丙烯酸酯。结果表明,四甲基四乙烯基环四硅氧烷可有效提高乳液膜的疏水角、断裂伸长率以及硬度;其质量分数为 5% 时,乳液的平均粒径为 166.8 nm, 转化率为 98.6%;乳液膜的综合性能最好,其吸水率为 3.9%,水接触角为 131.3°,拉伸强度为 2.3 MPa,断裂伸长率为 929.7%,硬度为 46.6 HA;与氟硅丙烯酸树脂相比,断裂伸长率提高了 58.7%,水接触角提高了 11.8%。

**关键词:**核壳乳液聚合;氟硅共聚改性;丙烯酸酯;疏水性;力学性能

中图分类号:TQ633

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2021)02-0120-04

DOI:10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2021.02.023

## Study on improvement of mechanical and hydrophobic properties of polyacrylate by copolymerization with fluoro-compounds and silicone

HU Yue<sup>1</sup>, LI Feng-yan<sup>1\*</sup>, YU Hong-jian<sup>2</sup>, ZHAO Tian-bo<sup>3</sup>

(1. School of Chemical Engineering, Beijing Institute of Petrochemical Technology, Beijing 102617, China;

2. Xi'an Modern Chemistry Research Institute, Xi'an 710065, China;

3. School of Chemistry and Chemical Engineering, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China)

**Abstract:** In order to improve the surface energy and mechanical properties of polyacrylate, a water-borne polyfluorosilicone acrylate resin is synthesized through core-shell emulsion polymerization method with acrylate as main monomer, dodecafluoroheptyl methacrylate and tetramethyl tetra vinyl cyclotetrasiloxane as functional monomers. Experimental results show that the addition of tetramethyl tetra vinyl cyclotetrasiloxane can effectively improve the hydrophobic angle, elongation at break and hardness of the emulsion film. As the content of tetramethyl tetra vinyl cyclotetrasiloxane is 5%, the average particle size of the emulsion is 166.8 nm, the conversion rate reaches 98.6%, and the comprehensive performance of the emulsion film will be the best with a water absorption rate of 3.9%, a water contact angle of 131.3°, a tensile strength of 2.3 MPa, an elongation at break of 929.7%, and a hardness of 46.6 HA. Compared with fluorosilicone acrylic resin, the elongation at break increases by 58.7% and the water contact angle increases by 11.8%.

**Key words:** core-shell emulsion polymerization; modification by copolymerization with fluoro-compounds and silicone; acrylate; hydrophobicity; mechanical properties

水性氟碳树脂是以水为分散溶剂的一类氟碳树脂<sup>[1]</sup>。随着人们对环境的关注,常温可固化的水性氟碳树脂成为世界各国开发的重中之重<sup>[2]</sup>。有机氟树脂的结构稳定,具有机械强度高、表面能低、耐腐蚀性好、耐化学品性好、防污性能优异等优点<sup>[3-6]</sup>,但存在附着力差、溶解能力弱、价格昂贵等不足<sup>[7-9]</sup>。有机硅单体中 Si—O 键具有很高的键能,远大于 C—C 键能、C—O 键能,键旋转容易,具有低的表面能,且价格低廉<sup>[10-12]</sup>。因此,将有机氟、有机硅引入丙烯酸酯可在节约成本的条件下降低涂膜的表面能。Sun 等<sup>[13]</sup>采用自由基聚合法,利用聚

硅氧烷和氟化硅氧烷改性丙烯酸(AA)树脂,使树脂的接触角从 85.1°增大至 107.8°。Sun 等<sup>[14]</sup>通过调节 N-(3,4-二羟基苯基)乙基甲基丙烯酸酯(DMA)与 2,2,2-三氟乙基甲基丙烯酸酯(TFME)的摩尔比制备了一系列含—CF<sub>3</sub>的树脂,当 DMA 与 TFME 摩尔比为 1:25 时,树脂的接触角最大可达 117.4°。水性氟硅共聚聚丙烯酸酯以水为溶剂,降低了溶液中有机挥发物的含量,减少了对环境的污染,符合绿色化学的理念。

目前有关氟硅共聚改性聚丙烯酸酯力学性能的研究相对较少。笔者采用核壳乳液聚合法合成水性

收稿日期:2020-03-31;修回日期:2020-12-05

基金项目:国家自然科学基金项目(11472048)

作者简介:胡月(1995-),女,硕士研究生,主要从事化学工程研究,18518567072@163.com;李凤艳(1960-),女,博士,教授,主要从事应用化学与精细化学品研究,通讯联系人,lifengyantd@126.com。

氟硅共聚聚丙烯酸酯,考察了硅氧烷用量对乳液膜接触角以及力学性能的影响,优化了制备工艺条件,并对其结构和性能进行了表征。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

试剂:十二烷基硫酸钠(SDS,分析纯)、脂肪醇聚氧乙烯醚(AEO-9)、甲基丙烯酸甲酯(MMA,分析纯)、丙烯酸丁酯(BA,分析纯)、丙烯酸异辛酯(分析纯)、过硫酸钾(KPS,分析纯)、甲基丙烯酸十二氟庚酯(分析纯)、四甲基四乙基环四硅氧烷(分析纯),均为市售。

仪器:Bruker Uecior 22型傅里叶变换红外光谱仪,布鲁克光谱仪器公司生产;激光粒度仪,贝尔曼库尔特有限公司生产;TH2000邵氏A硬度计,北京时代之峰科技有限公司生产;拉伸强度试验机,Instron公司生产;Quanta-200扫描电子显微镜,捷克FEI公司生产。

### 1.2 水性氟硅丙烯酸酯的制备

在三口烧瓶中加入30.00 g水、0.75 g AEO-9和0.50 g SDS,待乳化剂溶解后加入10.02 g MMA、7.69 g BA、7.37 g 丙烯酸异辛酯的混合单体。在50℃下预乳化30 min,再逐滴加入引发剂,滴加完成后,升温到80℃反应2 h,得到种子乳液。然后同时加入10.02 g MMA、7.69 g BA、7.37 g 丙烯酸异辛酯、4.00 g 甲基丙烯酸十二氟庚酯、1.45 g 四甲基四乙基环四硅氧烷的混合单体和引发剂,缓慢滴加到种子乳液中(1 h滴完),在80℃下反应2 h,反应完成后,放置待冷却至室温,即可得到氟硅丙烯酸酯。

### 1.3 乳液膜的制备

将合成的树脂倒入模具中,在室温下放置48 h,再放入30℃烘箱中烘干至恒重,即可得到乳液膜。

### 1.4 水性氟硅丙烯酸酯乳液的表征和性能测试

利用傅里叶变换红外光谱仪测试树脂膜的化学结构;利用激光粒度仪测试乳液的粒径;利用硬度计测试树脂膜的硬度;利用电子拉力试验机测试乳液膜的拉伸强度;利用接触角测量仪测试树脂膜的疏水角;利用扫描电子显微镜观察乳液膜断裂面的形貌。

## 2 结果与讨论

### 2.1 乳液膜的红外光谱表征

对氟硅改性丙烯酸酯树脂进行红外光谱测试,

结果如图1所示。

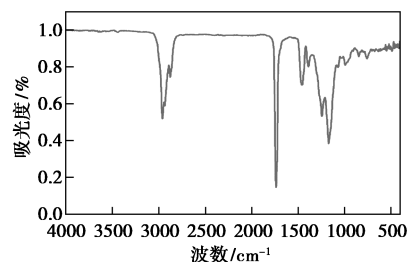


图1 氟硅改性丙烯酸乳液膜的红外光谱图

从图1中可以看出,2 958、2 873  $\text{cm}^{-1}$ 处的峰归属于 $-\text{CH}_2$ 、 $-\text{CH}_3$ 中C—H键的伸缩振动峰,1 458  $\text{cm}^{-1}$ 处的峰可归属于 $-\text{CH}_2$ 、 $-\text{CH}_3$ 中C—H键的变形振动峰,1 386  $\text{cm}^{-1}$ 处的峰可归属于 $-\text{CH}_3$ 中C—H键的变形振动峰,1 734  $\text{cm}^{-1}$ 处的峰可归属于C=O键的伸缩振动峰,1 240、1 165  $\text{cm}^{-1}$ 处的峰可归属于C—O—C的伸缩振动峰,1 000~1 200  $\text{cm}^{-1}$ 处的峰可归属于C—F的伸缩振动峰,但与C—O—C的伸缩振动峰部分重叠,1 067  $\text{cm}^{-1}$ 处的吸收峰为Si—O的伸缩振动峰,843、755  $\text{cm}^{-1}$ 处的吸收峰是 $-\text{CH}_2$ 的面内摇摆吸收峰,表现为具有4个以上 $-\text{CH}_2$ 的长链烷烃,1 640  $\text{cm}^{-1}$ 处未出现吸收峰,没有C=C双键的存在,表明双键已完全反应。由此可以看出,丙烯酸酯单体、含氟单体、硅氧烷单体形成了共聚物。

### 2.2 反应温度对乳液外观、稀释稳定性、离心稳定性的影响

不同反应温度对氟硅改性丙烯酸树脂的乳液外观以及稳定性的影响如表1所示。由表1中可以看出,当反应温度为75℃时,聚合反应缓慢,反应结束后会有刺鼻气味,说明乳液中还存在单体,聚合反应不完全;当反应温度为80、85℃时,在引发剂作用

表1 不同温度下氟硅改性丙烯酸酯树脂的性状

温度/ ℃	反应现象	乳液外观	离心 稳定性	稀释 稳定性
75	反应缓慢	乳液分层,上层无色透明,下层浅蓝半透明	—	—
80	溶液变蓝,有少量凝胶产生	浅蓝半透明	稳定	稳定
85	溶液较快变蓝,有少量凝胶产生	浅蓝半透明	稳定	稳定
90	溶液很快变蓝,有较多凝胶产生	浅蓝半透明	稳定	稳定
95	溶液很快变蓝,有大量凝胶产生	浅蓝半透明	稳定	稳定

下,单体之间开始反应,种子乳液形成,体系反应稳定,乳液外观呈现出半透明泛蓝光状态,会产生少量凝胶;反应温度继续升高至 90、95℃后,聚合反应发生剧烈,乳液外观也呈白色不透明泛蓝光状态,并有大量凝胶产生。升高温度有利于反应的进行,但随着温度的升高,体系会发生暴聚产生大量凝胶,会使乳液的性能下降。因此,最佳反应温度为 80℃。

### 2.3 反应时间对转化率的影响

反应时间对氟硅丙烯酸树脂转化率的影响如图 2 所示。

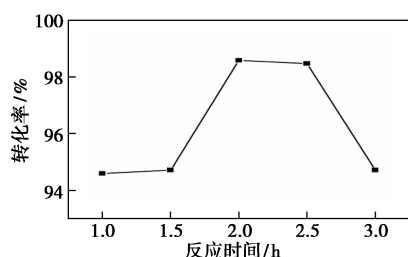


图 2 氟硅丙烯酸树脂转化率随反应时间的变化曲线

从图 2 中可以看出,反应时间为 1~1.5 h 时,反应的转化率比较低,反应时间较短,反应不充分;当反应时间为 2~2.5 h 时,转化率达到 98% 以上;继续增加反应时间到 3 h,转化率反而会下降。这是由于反应时间过长,体系中氟/硅改性丙烯酸酯树脂聚集生长的机会更多,产物暴聚形成大的凝胶,导致制得的树脂的固含量下降,从而使产品转化率降低。所以,最佳反应时间为 2 h。

### 2.4 引发剂质量分数对乳液粒径的影响

采用激光粒度仪测试乳液的粒径,考察引发剂质量分数对乳液粒径的影响,结果如图 3 所示。

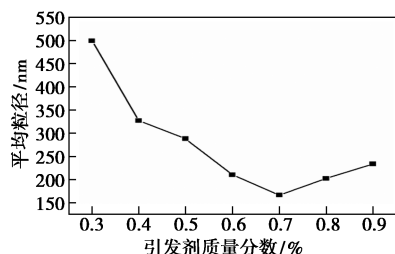


图 3 引发剂质量分数对氟硅丙烯酸酯树脂平均粒径的影响

从图 3 中可以看出,乳液粒径随着引发剂质量分数的增加先减小后增大,在引发剂质量分数为 0.7% 时,制得的树脂的平均粒径最小,为 166.8 nm。在乳液聚合过程中,引发剂质量分数对其有着很大的影响。随着引发剂质量分数增加,制得的树脂的

平均粒径先减小后增大,因为引发剂的质量分数较小时,反应过程以胶束成核为主,此时引发剂质量分数越大,被引发剂引发的乳胶粒就越多,但体系中乳胶的总量是固定的,因此平均粒径就越小;而当引发剂质量分数达到一定程度时,虽然仍会继续生成更多的乳胶粒,但同时体系中自由基的浓度也会增加,较高的自由基浓度使自由基更容易扩散进入乳胶粒,使乳胶粒更易扩散,有利于乳胶粒的聚集生长,形成暴聚,导致制得的树脂的平均粒径增大。

### 2.5 硅氧烷用量对树脂膜性能的影响

利用接触角测量仪、硬度计、拉伸强度试验机对树脂膜进行测试,考察不同硅氧烷比单体质量合成氟硅丙烯酸酯树脂时,硅氧烷质量分数对乳液粒径的影响。

#### 2.5.1 硅氧烷质量分数对乳液膜接触角的影响

不同硅氧烷比单体质量合成的氟硅丙烯酸酯树脂膜的水接触角如图 4 所示。

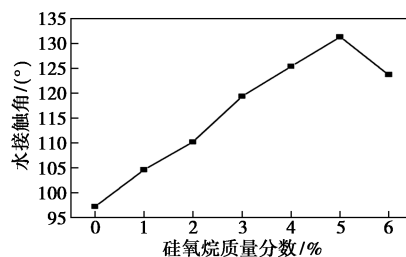


图 4 不同硅氧烷质量分数时乳液膜的水接触角

硅氧烷质量分数为 5% 时乳液膜的水接触角如图 5 所示。



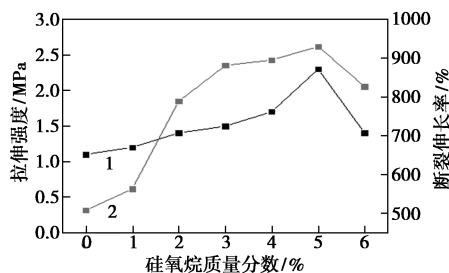
图 5 硅氧烷质量分数为 5% 时乳液膜的水接触角

接触角(WCA)是表达材料表面自由能的一种属性,可通过在材料表面滴加水滴的方式来测试材料的接触角,进而判断材料亲疏水性能的强弱,WCA 越大说明该材料的疏水性能越强,反之材料的疏水性能越弱。当硅氧烷质量分数为 0 时,含氟丙烯酸树脂膜的水接触角为 97.2°,这是由于氟原子电负性大、直径小、C—F 键键能高,所以含氟丙烯酸树脂表现出优异的疏水性能。随着硅氧烷质量分数的增加,树脂膜的水接触角先增加后减小,这是由于聚硅氧烷的主链由 Si—O 键组成,侧链上的烷基都朝外定向排列,使水分子难以与亲水的氧接近,进而

获得疏水效果,当硅氧烷质量分数为5%时,乳液膜的水接触角最大为131.3°。并且有机硅的价格远远低于氟原料,所以用有机硅部分代替氟原料实现乳液膜的疏水性研究很有经济意义。

### 2.5.2 硅氧烷质量分数对乳液膜拉伸强度以及断裂伸长率的影响

不同硅氧烷比单体质量合成的氟硅丙烯酸酯树脂膜的拉伸强度以及断裂伸长率如图6所示。



1—拉伸强度;2—断裂伸长率

图6 不同硅氧烷质量分数时氟硅丙烯酸酯树脂膜的拉伸强度和断裂伸长率

从图6中可以看出,乳液膜的拉伸强度和断裂伸长率都是先增大后减小。当硅氧烷质量分数为5%时,拉伸强度最大为2.3 MPa,此时断裂伸长率为929.7%。这是因为加入硅氧烷后会使得聚合物之间形成网状结构,可以有效增强分子链间的联系,使分子链不易发生相对滑移,有效增加拉伸强度和断裂伸长率。随着硅氧烷继续增加,分子链之间的规整会限制他们之间的运动,所以断裂伸长率会减小,交联网络的缺陷增多,应力集中点增多,拉伸强度下降。

### 2.5.3 硅氧烷质量分数对乳液膜硬度及吸水率的影响

不同硅氧烷质量分数合成的氟硅丙烯酸酯树脂膜的硬度以及吸水率如表2所示。

表2 不同硅氧烷质量分数的树脂膜的邵氏硬度和吸水率

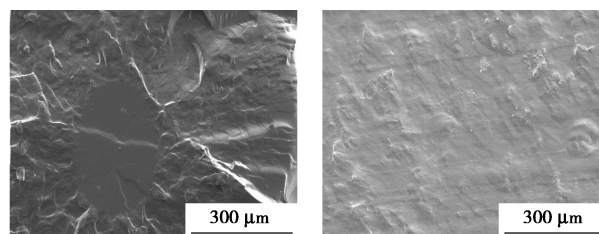
硅氧烷质量分数/%	0	1	2	3	4	5	6
吸水率/%	14.6	6.5	6.3	6.0	5.1	3.9	6.6
邵氏硬度/HA	11.3	19.2	21.1	28.6	34.2	46.6	49.7

从表2中可以看出,乳液膜的硬度随着硅氧烷质量分数的增加而增大,邵氏硬度从11.3 HA增大到58.2 HA,吸水率随硅氧烷质量分数的增加而降低,从14.6%降低到5.2%。这是由于硅氧烷的加入,为丙烯酸分子链提供足够的交联点,使其空间网络结构变得更加紧密,因而提高了乳液膜的硬度,但是空间结构变得紧密,水分子就很难穿过乳液膜,所

以吸水率降低、耐水性提高。

### 2.5.4 扫描电镜分析

未改性含氟丙烯酸酯和硅氧烷质量分数为5%氟硅丙烯酸酯的断裂面扫描电镜图如图7所示。



(a) 未添加硅氧烷

(b) 硅氧烷质量分数为5%

图7 水性氟代丙烯酸酯乳液膜断裂面的扫描电镜图

从图7中可以看出,经过硅氧烷改性后的水性氟代丙烯酸酯的断裂面结构更加有规则,而未经过硅氧烷改性的水性氟代丙烯酸酯的断裂横切面上存在大量不规则沟壑、凸起和凹槽。交联剂的加入可以使涂膜形成较多的交联网络结构,对其抵抗裂纹扩展起到一定的作用,从而提高涂膜的断裂伸长率。

## 3 结论

(1)以甲基丙烯酸十二氟庚酯、四甲基四乙基环四硅氧烷为功能单体,采用核壳乳液聚合法合成水性氟硅丙烯酸树脂。反应温度为80℃、反应时间为2 h、引发剂质量分数为0.7%时,得到半透明泛蓝光乳液,转化率为98.6%,乳液平均粒径为166.8 nm,常温下稳定性优异。

(2)四甲基四乙基环四硅氧烷的加入可以提高树脂膜的断裂伸长率、硬度以及水接触角。四甲基四乙基环四硅氧烷质量分数为5%时,乳液膜疏水角达到131.3°,吸水率为3.9%,拉伸强度为2.3 MPa,断裂伸长率为929.7%,硬度为46.6 HA。与氟硅丙烯酸树脂相比,断裂伸长率提高了58.7%,水接触角提高了26.6%。与氟硅丙烯酸树脂相比,断裂伸长率提高了58.7%,水接触角提高了11.8%。

### 参考文献

- [1] 刘洪珠,李缙成,赵兴顺.我国水性氟碳树脂研究综述[J].上海涂料,2010,48(4):37-40.
- [2] Kinvi-Dossou G, Matadi Boumbimba R, Bonfoh N, et al. Innovative acrylic thermoplastic composites versus conventional composites: Improving the impact performances [J]. Composite Structures, 2019, 217(6):1-13.

(下转第129页)

- and thermal properties[J]. *Nanomaterials*, 2018, 8(11).
- [15] Zheng Y F A, Zhang H J B, Ge S T C, *et al.* Synthesis of carbon nanotube arrays with high aspect ratio via Ni-catalyzed pyrolysis of waste polyethylene[J]. *Nanomaterials*, 2018, 8(7): 556.
- [16] Jorge A B A, Dedigama I B, Miller T S C, *et al.* Carbon nitride materials as efficient catalyst supports for proton exchange membrane water electrolyzers[J]. *Nanomaterials*, 2018, 8(6): 432.
- [17] Kimura M A, Miyamoto I B. Discovery of the activated-carbon radical  $Ac^+$  and the novel oxidation-reactions comprising the  $Ac/Ac^+$  cycle as a catalyst in an aqueous-solution[J]. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 1994, 67(9): 2357-2360.
- [18] Lucking F A, Koser H B, Jank M C, *et al.* Iron powder, graphite and activated carbon as catalysts for the oxidation of 4-chlorophenol with hydrogen peroxide in aqueous solution[J]. *Water Research*, 1998, 32(9): 2607-2614.
- [19] Rodríguez-Reinoso F, Molina-Sabio M. Textural and chemical characterization of microporous carbons[J]. *Advances in Colloid and Interface Science*, 1998, 76-77: 271-294.
- [20] Quintanilla A, Casas J A, Rodríguez J J. Catalytic wet air oxidation of phenol with modified activated carbons and Fe/activated carbon catalysts[J]. *Applied Catalysis B Environmental*, 2007, 76(1-2): 135-145.
- [21] Gorgulho H F A, Mesquita J P B, Gonçalves F C, *et al.* Characterization of the surface chemistry of carbon materials by potentiometric titrations and temperature-programmed desorption[J]. *Carbon*, 2008, 46(12): 1544-1555.
- [22] Cho N H, A. Chemical-structure and physical-properties of diamond-like amorphous-carbon films prepared by magnetron sputtering[J]. *Journal of Materials Research*, 1990, 5(11): 2543-2554.
- [23] Shimodaira N A, Masui A B. Raman spectroscopic investigations of activated carbon materials[J]. *Journal of Applied Physics*, 2002, 92(2): 902-909.
- [24] Souza A. Effects of surface properties of activated carbon on the adsorption mechanism of copper cyanocomplexes [J]. *Hydrometallurgy*, 2014, 142: 1-11.
- [25] Pereira M F R A, Soares S F B, Orfao J J M C, *et al.* Adsorption of dyes on activated carbons; Influence of surface chemical groups[J]. *Carbon*, 2003, 41(4): 811-821.
- [26] Figueiredo J L A, Pereira M F R B, Freitas M M A C, *et al.* Characterization of active sites on carbon catalysts[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2007, 46(12): 4110-4115.
- [27] Hu X B A. Adsorption and heterogeneous Fenton degradation of 17 alpha-methyltestosterone on nano  $Fe_3O_4$ /MWCNTs in aqueous solution[J]. *Applied Catalysis B-Environmental*, 2011, 107(3-4): 274-283.
- [28] Noorjahan A A, Kumari V D B, Subrahmanyam A C, *et al.* Immobilized Fe(III)-HY: An efficient and stable photo-Fenton catalyst [J]. *Applied Catalysis B-Environmental*, 2005, 57(4): 291-298.
- [29] Huang H H A, Lu M C B, Chen J N C, *et al.* Catalytic decomposition of hydrogen peroxide and 4-chlorophenol in the presence of modified activated carbons [J]. *Chemosphere*, 2003, 51(9): 935-943.
- [30] Terzyk A P A. The influence of activated carbon surface chemical composition on the adsorption of acetaminophen (paracetamol) in vitro Part II. TG, FT-IR, and XPS analysis of carbons and the temperature dependence of adsorption kinetics at the neutral pH [J]. *Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects*, 2011, 177(1): 23-45. ■
- .....
- (上接第 123 页)
- [3] Kang Guodong, Cao Yiming. Application and modification of poly(vinylidene fluoride) (PVDF) membranes-A review[J]. *Journal of Membrane Science*, 2014, 463: 145-165.
- [4] Theodora Fardi, Valentina Pintus, Elli Kampasakali, *et al.* A novel methodological approach for the assessment of surface cleaning of acrylic emulsion paints [J]. *Microchemical Journal*, 2018, 141: 25-39.
- [5] Toussaint A. Self-stratifying coatings for plastic substrates [J]. *Progress in Organic Coatings*, 1996, 8(3): 183-195.
- [6] 张艳丽, 安秋风, 于莹. 自交联含氟丙烯酸树脂的合成及其在涂料中的应用[J]. *涂料工业*, 2013, 43(9): 31-35.
- [7] Kostova G, Rousseau A, Boutevina B, *et al.* Novel fluoroacrylated copolymers; Synthesis, characterization and properties [J]. *Journal of Fluorine Chemistry*, 2005, 126(2): 231-240.
- [8] Vicini S, Princi E, Pedemonte E, *et al.* In situ polymerization of unfluorinated and fluorinated acrylic copolymers for the conservation of stone [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2004, 91: 3202-3213.
- [9] 梁军艳, 和玲, 郑元锁. 核壳型含氟丙烯酸酯共聚物的合成及性能 [J]. *高等学校化学学报*, 2008, (7): 1473-1478.
- [10] 江文, 孙庆元, 青玉泉, 等. 有机硅改性丙烯酸酯树脂的制备与表征 [J]. *材料保护*, 2018, 51(7): 81-85, 90.
- [11] 周晓东, 孙道兴. 氟碳树脂的合成及有机硅改性 [J]. *合成树脂及塑料*, 2004, (3): 69-72.
- [12] Beko Mesica, Mathew Cairns, Lars Järnström, *et al.* Film formation and barrier performance of latex based coating; Impact of drying temperature in a flexographic process [J]. *Progress in Organic Coatings*, 2019, 129: 43-51.
- [13] Sun X, Zhang F, Chen Y, *et al.* Preparation and properties of crosslinked network coatings based on perfluoropolyether/poly(dimethyl siloxane)/acrylic polyols for marine fouling-release applications [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2015, 132(17): 41860-41808.
- [14] Sun Qianhui, Li Hongqi, Xian Chunying, *et al.* Mimetic marine anti-fouling films based on fluorine-containing polymethacrylates [J]. *Applied Surface Science*, 2015, 344: 17-26. ■