

# 氟硅复合改性水性聚氨酯的制备及性能研究

左一杰<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:**以聚己二酸-1,4-丁二醇酯二醇(PBA)、异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)为单体,全氟烷基乙基丙烯酸酯和乙烯基三乙氧基硅烷为改性剂,2,2-双羟甲基丙酸(DMPA)为乳化剂,将单体与不同质量分数、质量比为1:1的2种改性剂共聚,并利用三羟甲基丙烷(TMP)作为外交联剂,制备了一系列聚合物乳液。对乳液的粒径、储存稳定性和黏度等进行了测定,对胶膜的耐水性、耐热性、硬度和耐化学品性、断裂面和表面的微观形貌进行了表征。结果表明,DMPA质量分数高于3.3%时,乳液外观、储存稳定性良好;TMP的加入可明显提高胶膜硬度;含氟与含硅基团的引入明显提高了胶膜的耐水性和耐热性,当2种改性剂质量分数为9%、质量比为1:1时,热分解温度较改性前提高了20℃,吸水率为7.7%。

**关键词:**水性聚氨酯;复合改性;交联剂;耐水性;耐热性

中图分类号:TQ633

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2021)01-0123-05

DOI:10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2021.01.025

## Preparation of fluorine-silicon complexly modified water-based polyurethane and research on its performance

ZUO Yi-jie<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:**A series of polymer emulsions are prepared by using polyadipate-1,4-butanediol glycol (PBA) and isophorone diisocyanate (IPDI) as monomers, perfluoroalkylethyl acrylate and vinyltriethoxysilane as modifiers, 2,2-bismethylolpropionic acid as an emulsifier, and trimethylolpropane (TMP) as a diplomatic agent, through copolymerizing two monomers with two modifiers at different mass fractions and a fixed mass ratio of 1:1. The particle size, storage stability and viscosity of the emulsion are measured, and the water resistance, heat resistance, hardness, and chemical resistance of adhesive film, and the micro-morphology of the fracture facet and surface are characterized. Results show that the appearance and storage stability of the emulsion are good when the DMPA content is higher than 3.3%. The addition of TMP can improve significantly the hardness of the adhesive film, with the maximum hardness being 50.3 HA, while the addition of fluorine- and silicon-containing groups can increase obviously the water resistance and heat resistance. As total mass fraction of two modifiers is 9% and the mass ratio between them is 1:1, thermal decomposition temperature of the film is 20℃ higher than that of the film before modification, and the water absorption reaches 7.7%.

**Key words:** water-based polyurethane; composite modification; cross-linking agent; water resistance; heat resistance

水性聚氨酯(WPU)因分散介质为水、挥发性弱、气味小而得到快速发展,且具有耐磨性好、附着力强等优点。聚氨酯的结构中包含软、硬段两部分,软硬段的质量比可通过原料及反应条件进行控制,根据不同的功能选取适当的反应原料并在一定的条件下进行反应可以得到所需的材料<sup>[1-3]</sup>。水性聚氨酯由于种类多、功能性强,广泛应用于涂料、生物

质<sup>[4]</sup>、胶黏剂<sup>[5]</sup>、涂饰剂<sup>[6]</sup>等多个方向。但水性聚氨酯在性能上存在耐水性、耐热性稍差,一定程度上限制了水性聚氨酯的发展。因此,对于其耐水性及耐热性的研究具有一定的应用意义。

硅烷偶联剂具有良好的耐高低温性、耐候性<sup>[7]</sup>,且硅氧键的键能高,整个分子呈非极性,因此具有较低的表面张力,Si—O—Si基团作为防止水分

收稿日期:2020-03-10;修回日期:2020-11-07

基金项目:国家自然科学基金(11472048)

作者简介:左一杰(1995-),女,硕士研究生,主要从事化学工程研究,5120130088@bipt.edu.cn;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。

子进入的屏障引入到聚氨酯中,可以显著改善水性聚氨酯耐水性差这一缺点;在内交联剂的作用下可以使其分子质量扩大<sup>[8]</sup>,形成致密的网状结构,为水性聚氨酯增加了防护层。全氟烷基乙基丙烯酸酯是含氟量较高的乙基丙烯酸酯单体<sup>[9]</sup>,分子中存在大量的 $-\text{CF}_3$ ,整个分子同样呈非极性,表面性能优异,具有憎水同时憎油的特点;碳氟键的键能较碳碳键、碳氧键高,故含氟材料的优异性能也体现在其稳定性和耐热性方面。笔者采用全氟烷基乙基丙烯酸酯和乙氧基三乙氧基硅烷 2 种改性剂对水性聚氨酯进行改性,以期改善其耐水和耐热性能。

## 1 实验

### 1.1 实验试剂与仪器

试剂:异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)、2,2-双羟甲基丙酸(DMPA)、乙氧基三乙氧基硅烷、全氟烷基乙基丙烯酸酯、三羟甲基丙烷(TMP)、二月桂酸二丁基锡(DBTDL)、1,4-丁二醇(BDO)、三乙胺(TEA)、丙酮(AT)、乙醇、氢氧化钠、氯化钠,均为分析纯;盐酸、聚己二酸 1,4-丁二醇酯二醇(PBA,  $M_n=2000$ ),均为化学纯;水性聚氨酯 1 号、水性聚氨酯 2 号,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;Malvern BT 9300Z 型激光粒度分析仪,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;TG16 型离心机,英泰公司生产;DV3TLVTJ0 型旋转黏度计,美国博乐飞公司生产;Quanta-200 扫描电子显微镜,捷克 FEI 公司生产;TGA5500 型热重分析仪,德国耐驰仪器制造有限公司生产。

### 1.2 改性水性聚氨酯乳液及胶膜的制备

在装有搅拌的三口瓶中加入 IPDI (8 g, 36 mmol)、PBA (25 g, 12.5 mmol)、3~5 滴 DBTDL、计量的 DMPA、改性剂乙氧基三乙氧基硅烷和全氟烷基乙基丙烯酸酯,水浴加热到 80℃ 保温反应 3 h。加入计量的 BDO 进行扩链反应 0.5 h,加入计量的 TMP 反应 0.5 h,降温至 40℃,加入计量的三乙胺反应 0.5 h,中和反应体系的 pH,在反应过程中添加适量的丙酮控制体系黏度。最后加入去离子水,高速剪切乳化 0.5 h。减压蒸馏脱去溶剂得到改性水性聚氨酯乳液。将制得的乳液均匀地倒入厚度为 2 mm 的聚四氟乙烯模具中,在室温下干燥 24 h,即

可得到乳液膜。

## 2 结果与讨论

### 2.1 复合改性水性聚氨酯薄膜红外光谱测定

将乳液涂抹在玻璃板上使其形成薄膜并进行红外测定,结果如图 1 所示。

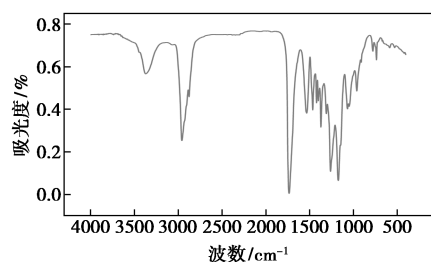


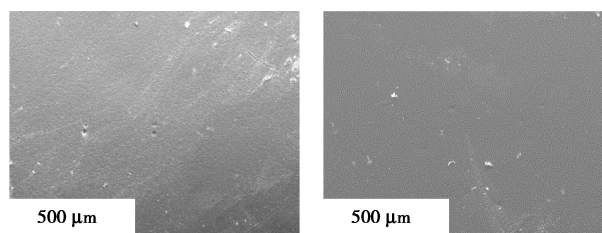
图 1 氟硅复合改性水性聚氨酯薄膜红外光谱图

由图 1 可知,在 2 000~2 500  $\text{cm}^{-1}$  之间无峰出现,证明制备预聚体阶段加入的异氰酸酯已反应完全;3 480  $\text{cm}^{-1}$  处的峰为反应阶段生成的一NH 特征峰和—OH 特征峰的复合峰;1 750  $\text{cm}^{-1}$  处为水性聚氨酯的氨基甲酸酯的酯羰基和醚键的特征强峰,也进一步说明合成聚氨酯成功;其次,—CH<sub>2</sub> 和—CH<sub>3</sub> 中的碳氢键的伸缩振动和变形振动出现在 2 900  $\text{cm}^{-1}$  和 1 450  $\text{cm}^{-1}$  附近;750  $\text{cm}^{-1}$  处附近的特征双峰为全氟烷基乙基丙烯酸酯中的一CF<sub>3</sub> 的特征谱带,可初步判断含氟基团引入成功;800~1 400  $\text{cm}^{-1}$  中多处存在密集峰,这些峰为硅氧键的非对称伸缩振动峰及 Si—O—C 的伸缩振动峰,可初步确定改性成功。

### 2.2 水性聚氨酯胶膜的扫描电镜图

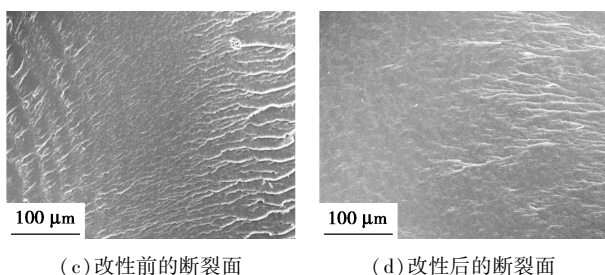
利用扫描电子显微镜对改性前后的胶膜进行微观形貌扫描,分析厚度为 2 mm 的胶膜表面及脆断断面微观形貌。胶膜断裂面需在测定前对胶膜进行液氮脆断处理,结果如图 2 所示。

由图 2(a)、图 2(b)中可以看出,改性前表面相对粗糙、不平整,局部存在凹陷、裂痕;改性后的乳液涂膜表面光滑度高、无碎屑及颗粒,表面平滑。由图 2(c)、图 2(d)中可以看出,改性前的断裂面中的



(a) 改性前的表面

(b) 改性后的表面



(c) 改性前的断裂面 (d) 改性后的断裂面

图 2 水性聚氨酯胶膜表面及断裂面的扫描电镜图

断裂纹较宽且分布密集,断裂不均匀;改性后的断裂面光滑度提高,断裂纹窄小且平整度有所提升,这是由于硅烷偶联剂中的 Si—O 基团可以增加乳液润滑性,改善胶膜内部的粘接性,使得胶膜在脆断过程中受到的冲力减轻,不易形成大块、层状裂痕,且碳氟键的键能高且氟原子电负性强,故含氟类物质的物理性能极佳,故经二者改性后的胶膜表面、断裂面的平整度均有所提高。

### 2.3 DMPA 加入量对乳液外观、储存稳定性、粒径及黏度的影响

DMPA 在预聚体生成阶段作为扩链剂与自乳化剂,其中含有的大量羧基使得水性聚氨酯的亲水性增强,其含量与水性聚氨酯分散在水中的稳定性及乳化性有关。通过观察法判断乳液外观进行描述,以乳液在静置条件下的透明程度、是否有沉淀、是否有蓝光作为考察指标。采用离心机并通过模拟离心沉降实验判断乳液的贮存期及稳定性,离心速度设置为 4 000 r/min,离心时间设置为 15 min,离心结束后若内部无明显沉淀,则认为其贮存期高于 6 个月。利用激光粒度分析仪和旋转黏度计对 DMPA 在预聚体中不同质量分数的乳液粒径和黏度进行测定。DMPA 质量分数对乳液外观、储存稳定性、粒径及黏度的单因素考察结果如表 1 所示。

表 1 DMPA 质量分数与乳液外观、储存稳定性、粒径及黏度的关系

DMPA 质量分数/%	乳液外观	储存稳定性/月	乳液粒径/nm	乳液黏度/(MPa·s)
2.2	白色,无蓝光,底部有沉淀	<6 个月	100.3	21.5
2.8	白色,无蓝光	<6 个月	87.4	25.7
3.3	半透明,微有蓝光	>6 个月	53.3	28.1
3.9	半透明,蓝光	>6 个月	50.8	30.1
4.4	半透明,蓝光	>6 个月	42.7	31.0

由表 1 可知,乳化剂的质量分数对乳液的外观存在影响,随着 DMPA 质量分数的逐渐增大,乳液外观逐渐透明、有蓝光出现、储存稳定性升高,这是由于乳液中的亲水基团数量逐渐增多,聚氨酯在水中的分散程度增高,分子与水的结合程度升高、稳定性增强。乳液处于半透明且有蓝光状态是由于乳液粒径较低,在自然光下可观察到蓝光,无沉淀生成,粒径小、透光性好。乳液的黏度整体较低,这是由于利用水作分散介质,聚氨酯分子可以充分分散在水中,随着 DMPA 质量分数的升高逐渐降低,乳液黏度最高为 31.0 MPa·s,这是由于 DMPA 为酸类与中和剂 TEA 反应后可生成盐类,乳液中存在大量亲水基团和羧酸盐,乳液中分子间氢键作用增强、黏度升高,所以 DMPA 在预聚体中的质量分数宜高于 3.3%。

### 2.4 TMP 质量对复合改性水性聚氨酯胶膜硬度的影响

将乳液倒入聚四氟乙烯模具中流延成形状、厚度均一的胶膜,利用邵氏 A 硬度计对 TMP 质量不同的一系列胶膜的硬度进行测定,结果如图 3 所示。

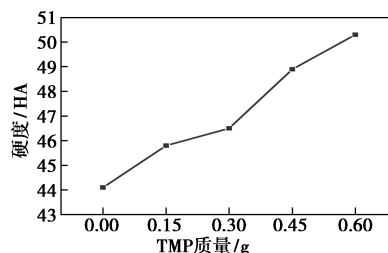


图 3 TMP 质量对聚氨酯胶膜硬度的影响

由图 3 可知,随着 TMP 质量的增加,胶膜硬度增大。TMP 质量为 0.6 g 时,胶膜硬度可达 50.3 HA,较未加入交联剂时提高 6.2 HA,硬度提升明显。这是由于交联剂可使分子内部链段间相互缠绕形成紧密排列结构,交联密度高,且三羟甲基丙烷为官能度为 3 的交联剂,交联程度高、作用强,硬度增大明显。

### 2.5 水性聚氨酯胶膜吸水率的测定

利用水作分散介质符合绿色化学原则,但耐水性差限制了其功能性的发展,故通过改性手段提高其耐水性是聚氨酯性能研究的重要组成部分。将制备的乳液倒入厚度、形状均一的模具中,室温烘干后,精确称量并记录其质量为  $m_1$ ,然后室温下将样品置于装有 200 mL 去离子水的烧杯中,浸泡 24 h 后轻擦去其表面水分,迅速称量质量并记为  $m_2$ ,计

算胶膜吸水率:

$$\text{吸水率}/\% = [(m_2 - m_1)/m_1] \times 100\% \quad (1)$$

2 种改性剂在预聚体中的质量分数为二者的总质量分数(简称氟硅质量分数),对制得的一系列不同氟硅质量分数的水性聚氨酯乳液膜进行吸水率的测定,结果如图 4 所示。

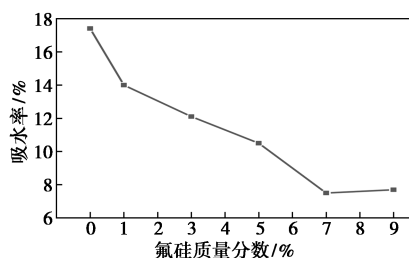


图 4 氟硅质量分数对胶膜吸水率的影响

由图 4 可知,在未加入 2 种改性剂时,胶膜吸水率较高,为 17.4%;加入硅烷偶联剂乙烯基三乙氧基硅烷和全氟烷基乙基丙烯酸酯后胶膜拒水性显著提高,即在 2 种改性剂总质量分数为 7% 时,胶膜吸水率最低为 7.5%,耐水性良好。这是由于 2 种改性剂分子均为非极性分子,使其具有优异的低表面性能,疏水效果强。乙烯基三乙氧基硅烷中的 Si—O—Si 结构和全氟烷基乙基丙烯酸酯中的大量—CF<sub>3</sub> 均为强疏水基团,改性后的乳液在成膜过程中 2 种基团向表面迁移形成防水层,防止了水分子的进入,从而达到耐水的效果。

对制得的一系列不同 TMP 质量的水性聚氨酯乳液膜进行吸水率的测定,结果如图 5 所示。

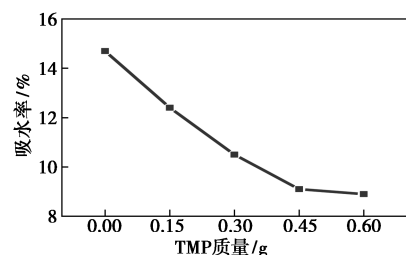


图 5 TMP 质量对胶膜吸水率的影响

由图 5 可知,TMP 的质量对胶膜的吸水率存在一定影响。随着 TMP 质量的增加,吸水率呈不断降低趋势,吸水率最低达 8.9%。这是由于 TMP 是官能度为 3 的内交联剂,加入后使得聚氨酯分子质量不断升高,同时达到结构交联的目的,结构由链段状结构交联成复杂的网状结构,交联密度大,使分子间的间距变小,分子间的相对运动较困难,结构更紧密,阻止了水分子的渗入。

选取目前市场上销量较高、应用较普遍的 2 种水性聚氨酯乳液,将市售的水性聚氨酯乳液和制备的改性水性聚氨酯乳液倒在同样形状厚度为 2 mm 的聚四氟乙烯板上流延成膜后进行吸水率的测定,结果如表 2 所示。

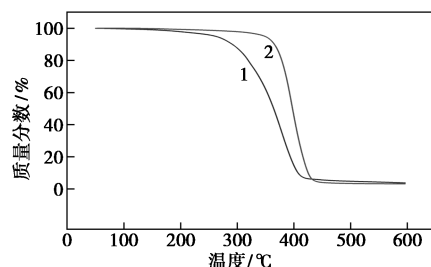
表 2 市售型与制备的水性聚氨酯胶膜吸水率对比

水性聚氨酯类型	自制	市售 1 号	市售 2 号
吸水率/%	7.5	32.5	194.2

由表 2 可知,制备的复合改性水性聚氨酯胶膜的耐水性优异,较 2 种市售型具有明显优势,其中市售 2 号的水性聚氨酯胶膜在经过吸水后出现体积变大、胶膜膨胀,颜色也从透明变为浑浊,耐水性差。相较于市售 2 号,制备的胶膜吸水率降低了 186.7%。

## 2.6 改性前后水性聚氨酯胶膜耐热性测定

选取硅氟总质量分数为 9% 的乳液制成的胶膜,与改性前的胶膜进行热稳定性测定,结果如图 6 所示,测试条件为氮气气氛,升温速率为 10℃/min,升温范围为 50~600℃。



1—改性前;2—改性后

图 6 改性前后水性聚氨酯胶膜热重图

由图 6 可见,经 2 种改性材料复合改性后的水性聚氨酯胶膜耐热性提高。改性前后的 5% 失重温度分别为 248、340℃,改性后提高了 92℃,且在温度上升到 400℃ 前,改性后的曲线更加平缓;改性前后的 50% 失重温度分别为 364、398℃,这是由于 2 种改性剂中含有的碳氟键和硅氧键的键能、键角较碳碳键、碳氧键大,化学键不易被破坏,故表现出较高的稳定性和耐热性。在胶膜接近完全失重时,改性后的胶膜分解温度为 432℃,较改性前提高了 20℃,所以改性后的水性聚氨酯胶膜耐热性较好。

## 2.7 改性前后水性聚氨酯胶膜耐化学性

将改性前后的水性聚氨酯乳液均一涂在马口铁板上,涂膜厚度适宜,待涂膜实干后,将铁板的 2/3

处分别浸泡在无水乙醇、5% (摩尔分数,下同) HCl、5% NaOH 和 5% NaCl 的溶液中,定时观察涂层表面的变化,结果如表 3 所示。

表 3 改性前后水性聚氨酯乳液膜耐化学品性

测试项目	未改性乳液膜	改性后乳液膜
耐酸性	4 h 后起皱、破损	4 h 后起皱、破损
耐碱性	6 h 后起皱、破损	12 h 后略起皱
耐盐性	24 h 后略起皱	24 h 后无明显变化
耐乙醇性	1 h 后起泡	4 h 后起泡

由表 3 可知,改性前后的薄膜在 4 种化学品中的浸泡结果有所差异,其中改性后的薄膜的耐碱性、耐盐性、耐乙醇性优于改性前,但在耐酸性方面无明显优势。耐化学品性是材料稳定性的一项重要指标,全氟烷基乙基丙烯酸酯和乙烯基三乙氧基硅烷中的含氟基团和含硅基团电负性极强,整体呈高度绝缘,故具有稳定性和极强的化学惰性,所以改性后的水性聚氨酯薄膜的耐化学品性有所提高。

### 3 结论

以 PBA 和 IPDI 为基础合成单体、DMPA 为乳化剂、TMP 为交联剂,加入同质量比同质量分数的全氟烷基乙基丙烯酸酯和乙烯基三乙氧基硅烷作为复合改性剂,采用单体与改性剂共聚法和外交联的手段制得改性水性聚氨酯乳液。当 DMPA 质量分数高于 3.3% 时,乳液外观、储存稳定性良好;随着 TMP 质量的升高,胶膜硬度升高,最高为 50.3 HA,吸水率最低可达 8.9%;复合改性后的胶膜耐热性、

耐水性、耐化学品性均有所提高,氟硅质量分数为 9% 时,吸水率为 7.7%,完全失重的热分解温度为 432℃,与改性前相比吸水率降低了 9.7%,热分解温度提高了 20℃。扫描电镜结果显示改性后胶膜表面及断裂面平滑度均有所提高。

### 参考文献

- [1] Fang Changqing, Pan Shaofei, Wang Zhen, *et al.* Synthesis of waterborne polyurethane using snow as dispersant: Structures and properties controlled by polyols utilization [J]. *Journal of Materials Science & Technology*, 2019, 35(7): 1491-1498.
- [2] Hao Zhang, Ying She, Xue Zheng, *et al.* Optical and mechanical properties of polyurethane/surface-modified nanocrystalline cellulose composites [J]. *Chinese Journal of Polymer Science*, 2014, 32(10): 1363-1372.
- [3] Li Yang, Zhao Tianbo, Qu Xiaoling, *et al.* Synthesis of waterborne polyurethane modified by nano-SiO<sub>2</sub> silicone and properties of the WPU coated RDX [J]. *China Petroleum Processing & Petrochemical Technology*, 2015, 17(2): 39-45.
- [4] 闫华, 张汝兵, 咸漠. 聚氨酯的生物降解研究进展 [J]. *应用与环境生物学报*, 2018, 24(5): 985-992.
- [5] 阎利民, 朱长春, 宋文生. 聚氨酯胶黏剂 [J]. *化学与粘合*, 2009, 31(5): 53-56.
- [6] 朱建琴, 戴文琪, 郇向宇. 有机硅改性水性聚氨酯皮革涂饰剂的合成和应用 [J]. *塑料助剂*, 2017(4): 16-19.
- [7] 魏阳, 杨武, 谭鸿等. 水性聚氨酯-SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> 复合涂料的制备与研究 [J]. *聚氨酯工业*, 2004, (6): 17-19.
- [8] 杜郢, 王哲, 周太炎, 等. 硅烷偶联剂改性高固含量水性聚氨酯的合成 [J]. *合成树脂及塑料*, 2012, 29(1): 16-20.
- [9] Xing Zhou, Yan Li, Changqing Fang, *et al.* Recent advances in synthesis of waterborne polyurethane and their application in water-based ink: A review [J]. *Journal of Materials Science & Technology*, 2015, 31(7): 708-722. ■
- [10] 2010, 132(39): 13572-13574.
- [11] Yao X, Li Y. MOFs as sacrificial templates for preparation of nanoporous carbon materials and their applications [J]. *Chinese Science Bulletin*, 2015, 60(20): 1906-1914.
- [12] Huo Q, Li J, Qi X, *et al.* Cu, Zn-embedded MOF-derived bimetallic porous carbon for adsorption desulfurization [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 378: 122106.
- [13] 龚有进, 熊顺顺, 唐元明, 等. ZIF-7 基多孔碳材料制备与氙吸附性能研究 [J]. *化学研究与应用*, 2018, 30(08): 1336-1342.
- [14] Bakhtiari N, Azizian S, Alshehri S, *et al.* Study on adsorption of copper ion from aqueous solution by MOF-derived nanoporous carbon [J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2015, 217: 173-177.
- [15] Abbasi Z, Cseri L, Zhang X, *et al.* Chapter 7-metal-organic frameworks (MOFs) and MOF-derived porous carbon materials for sustainable adsorptive wastewater treatment. In *Sustainable Nanoscale Engineering* [M]. Amsterdam: Elsevier, 2020: 163-194.
- [16] Sather A, Berryman O, Rebek J. Selective recognition and extraction of the uranyl ion [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2010, 132(39): 13572-13574.
- [17] Mathews G, Nagaiah N, Karthik K, *et al.* Radiological and chemical toxicity due to ingestion of uranium through drinking water in the environment of Bangalore [J]. *India Journal of Radiological Protection*, 2015, 35(2): 447-455.
- [18] Lv Z, Wang H, Chen C, *et al.* Enhanced removal of uranium (VI) from aqueous solution by a novel Mg-MOF-74-derived porous MgO/carbon adsorbent [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2019, 537: A1-A10.
- [19] 胡银龙, 郑双, 林真真, 等. 金属有机骨架材料 MOF-808 (Zr) 的制备与表征 [J]. *广东化工*, 2016, 43(11): 60-61.
- [20] Dong Z, Qiu Y, Dai Y, *et al.* Removal of U(VI) from aqueous media by hydrothermal cross-linking chitosan with phosphate group [J]. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 2016, 309(3): 1217-1226.
- [20] Li Z, Yang J, Sui K, *et al.* Facile synthesis of metal-organic framework MOF-808 for arsenic removal [J]. *Materials Letters*, 2015, 160: 412-414. ■

(上接第 122 页)