

活性炭基材料催化湿式过氧化氢氧化降解间甲酚废水的研究

王蕊, 韩培威, 吕洪侠, 李小刚, 马磊, 靳海波, 郭晓燕, 何广湘*

(北京石油化工学院化学工程学院, 燃料清洁化及高效催化减排技术北京市重点实验室, 北京 102617)

摘要:以具有较高表面积的新鲜椰壳炭(SAC)为催化剂,采用盐酸和硝酸对SAC进行改性。考察改性前后的催化剂催化湿式过氧化物氧化(CWPO)降解间甲酚的反应效果。利用物理吸附、TPD-MS、拉曼光谱、XRF、SEM和XPS等对改性前后的催化剂进行表征。CWPO实验结果表明,活性炭催化剂表面含氧官能团(SOGs)在CWPO反应中发挥了重要作用,连续实验的情况下,硝酸处理的活性炭(SAC-N)表现出最佳的催化活性,反应1800h后间甲酚的转化率始终高达80%,平均TOC去除率达到25%以上。

关键词:CWPO; SOGs; 间甲酚; 催化剂

中图分类号: X703

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2021)02-0124-06

DOI: 10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2021.02.024

Catalytic wet peroxide oxidation degradation of m-cresol over an activated carbon catalyst

WANG Rui, HAN Pei-wei, LV Hong-xia, LI Xiao-gang, MA Lei, JIN Hai-bo, GUO Xiao-yan, HE Guang-xiang*

(Beijing Key Laboratory of Fuels Cleaning and Advanced Catalytic Emission Reduction Technology, School of Chemical Engineering, Beijing Institute of Petrochemical Technology, Beijing 102617, China)

Abstract: Fresh coconut shell carbon (SAC) with high surface area is modified by hydrochloric acid and nitric acid. Catalytic wet peroxide oxidation (CWPO) degradation of m-cresol is investigated by SAC catalysts before and after modification, respectively. SAC catalysts before and after modification are characterized by physical adsorption, TPD-MS, Raman spectroscopy, X-ray fluorescence analysis (XRF), SEM and XPS. CWPO experimental results indicate that the surface oxygen-containing functional groups (SOGs) of SAC catalyst play an important role in CWPO reaction. Under continuous experiments, the activated carbon (SAC-N) treated by nitric acid shows the best catalytic activity, over which the conversion rate of m-cresol has always remained as high as 80% after 1800 h of reaction, and the average removal rate of TOC exceeds 25%.

Key words: catalytic wet peroxide oxidation; surface oxygen-containing functional groups; m-cresol; catalyst

随着过程工业的快速发展,企业生产过程中会排放大量高毒性难降解工业有机废水,废水未经处理排放到环境中将会引起严重的水环境污染问题。在工业废水中,酚及酚类衍生物属于常见的有机污染物^[1],而间甲酚在酚类污染物中又占据较大比例,具有较大危害,属于我国优先控制污染物名单^[2-3]。

学者们通过多种手段开展间甲酚的降解研究^[4]。常见的间甲酚废水处理方法有生化法^[5]、电化学氧化法^[6]以及热化学处理法^[7-8]等。除此之外,催化湿式过氧化氢氧化技术(CWPO)也是一种应用较为广泛的技术^[9]。CWPO技术设备简单、工作条件温和(大气压和相对较低的温度)、氧化剂

(H₂O₂)环境友好,已成为一种常用的高级氧化技术。近年来,利用催化湿式过氧化氢氧化法处理一些含极难生物降解有机物的有机废水取得较好的效果。吴志敏等^[10]用H₂O₂作氧化剂,分别用湿式过氧化氢氧化法(WPO)和催化湿式过氧化氢氧化法(CWPO)氧化降解含酸性红B染料模拟废水。发现CWPO对该废水的COD和色度的去除率分别达到82.50%和99.71%,与不加催化剂的WPO法相比COD去除率提高了30%以上。董俊明等^[11]用CWPO技术处理印染废水,通过实验确定了pH=5~7、反应时间为30min最优工艺条件时,COD的去除率>80%,脱色率>90%。

收稿日期:2020-03-30;修回日期:2020-12-08

基金项目:国家自然科学基金重大研究计划项目(91634101);北京市属高校高水平教师队伍支持计划高水平创新团队建设计划项目(IDHT20180508)

作者简介:王蕊(1994-),女,硕士生,研究方向为污水处理,501976826@qq.com;何广湘(1971-),男,博士,副教授,研究方向为多相流反应工程与分离技术研究,通讯联系人,hgx@bipt.edu.cn。

活性炭(AC)因其较大的比表面积、丰富的孔道结构以及优异的水热稳定性和化学稳定性,常用作净化废水的吸附剂。AC本身还表现出一定催化活性,这主要是由于AC特殊的表面化学特性,即表面含有大量的含氧官能团(surface oxygen groups, SOGs)^[12-16]。这些SOGs的存在为催化反应提供了大量的催化活性位点^[17-18]。

大量研究表明,采用多种方法对AC表面的SOGs种类和数量进行调控,可实现催化活性的显著改善。Rodriguez-Reinoso^[19]研究发现AC表面基团与被吸附物的特定相互作用起着主要催化作用,并且吸附量或浸入焓随表面基团的量的增加显著增加。Quintanilla^[20]实验得出,尽管所有的氧表面基团都表现出有益的作用,但以CO₂形式解吸的表面基团对催化活性的影响更大。

AC在催化过氧化氢氧化反应中表现出优异的催化活性,但其催化机理目前尚不清楚。因此,笔者采用多种方法对AC表面进行预处理,得到AC表面SOGs种类和数目不同的各类活性炭。将这些改性后的AC用于CWPO反应中,考察其反应活性。同时借助多种表征手段如配备质谱的程序升温脱附(TPD-MS)、XPS等对活性炭催化剂表面含氧官能团(SOGs)进行分析,进而探讨其反应机理。

1 材料与方法

1.1 试剂及材料

间甲酚(质量分数为99.8%),阿拉丁公司生产;过氧化氢溶液(质量分数为30%)、H₂SO₄(质量分数为95%~98%)、HCl(质量分数为36%~38%)、Na₂CO₃、Na₂SO₄和甲醇,中国天津科密欧化学试剂有限公司生产;CH₂Cl₂、HNO₃(质量分数为65%),中国天津富宇精细化工有限公司和中国天津大茂化学试剂研究所购买;活性炭,鞍山森鑫活性炭厂生产,未经处理的活性炭被称为SAC。

1.2 催化剂的制备

用浓盐酸对活性炭进行预处理,得到样品SAC-C。处理方法如下,将SAC用5% HCl溶液处理48 h,然后用约0.5 L/g的去离子水洗涤,直到洗涤后的水达到恒定的pH,然后在383 K烘箱中烘干24 h,得到样品SAC-C。

用硝酸对SAC进行液相氧化处理,得到样品SAC-N。在室温下将SAC用浓HNO₃(质量分数>57%)处理12 h,用蒸馏水洗涤直至达到恒定的pH,然后在383 K烘箱中烘干24 h,得到样品

SAC-N。

1.3 催化剂的表征

利用扫描电子显微镜(SEM, Quanta 200F型, FEI Company生产)分析样品的表面外观。将样品研磨至200目,然后将少量样品粘贴到铜盘表面进行测量。

利用透射电子显微镜(JEM-1400Flash型)分析样品的微观结构。将样品研磨至200目,并超声分散在无水乙醇中,将上清液转移到铜支撑膜上(铜网悬浮法制片),在红外灯下干燥。

利用PANalytical生产的Epsilon 3X型号的X射线荧光仪(XRF)分析元素含量。碳含量通过催化剂煅烧之前和之后质量差的方法进行计算。通过XRF测量其他元素。通过添加O元素将含量标准化为100%。

利用Quantachrome公司生产的QUADRASORB SI4设备对样品进行BET分析。样品的预处理过程如下:将样品加热到90℃,并在N₂气氛下保持该温度0.5 h,然后将样品从90℃进一步加热到300℃,并在N₂气氛下保持5 h。2个加热过程的升温速率为10℃/min。

利用Bruker Senterra R200L色散拉曼显微镜对催化剂进行拉曼光谱分析。光谱分辨率为2 cm⁻¹,激发波长为532 nm。

通过TPD-MS分析催化剂表面SOGs。将50 mg样品置于垂直石英管中,在50 mL/min的连续氦气流量下以10 K/min的加热速率从室温加热到1 173 K。利用质谱仪(Pfeiffer Vacuum thermo Star GSD 301 O₂)对逐渐形成的CO和CO₂进行连续分析。

利用Thermo ESCALAB250Xi型X射线光电子能谱仪(XPS)对催化剂进行能谱分析,以Al K_x为探测源(1 486.6 eV),通能为50 eV,压力为7.1×10⁻⁵ Pa。依据碳沉积所得的C1s电子的结合能为284.6 eV进行校准。用XPS Peak 4.1软件对曲线进行解卷积。

1.4 反应程序

CWPO连续实验在配有电子隔膜计量泵的上流式玻璃固定床反应器(内径为21 mm,高度为170 mm)中进行。该试验在30℃和LHSV为1 h⁻¹下进行,活性炭用量为50 mL。间甲酚溶液的初始pH约为6.5,在进行CWPO反应之前,用间甲酚饱和,即当污水的有机污染物浓度不再增加时,该吸附过程终止。然后,将含有541 mg/L H₂O₂与100 mg/L

间甲酚的反应液通入反应器开始催化反应。

1.5 分析方法

利用中国大连依利特分析仪器有限公司生产的 HPLC-p 1201 型高效液相色谱仪分析间甲酚浓度。分别使用 TOC 分析仪 (TOC-V_{CPN}, 日本岛津) 和 PHS-3C pH 计 (中国, 上海雷磁仪器厂生产) 测量溶液的总有机碳 (TOC) 和 pH。

2 结果

2.1 催化剂表征

2.1.1 XRF 分析

利用 X 射线荧光分析仪 (XRF) 分析催化剂元素组成, 结果如表 1 所示。对于未改性活性炭 (SAC), 其碳质量分数高达 97.1%, 铁质量分数约为 0.07%。其余的主要化学元素包括 O、Si、K 和 Na。当用浓 HCl 和浓 HNO₃ 溶液预处理时, 大多数金属元素 (K、Na、Mg、Al 和 Fe) 被去除, 表明酸洗过程的有效性。

表 1 催化剂的 XRF 分析

元素	质量分数/%		
	SAC	SAC-C	SAC-N
C	97.11	97.66	98.234
O	1.18	0.79	0.86
Si	0.46	0.26	0.25
K	0.45	0.02	0.02
Na	0.24	0.07	—
S	0.16	0.23	0.28
Mg	0.10	—	0.02
Al	0.07	0.05	0.08
Fe	0.07	0.03	0.08
Ca	0.05	0.13	0.08
P	0.04	0.06	0.01
Cl	0.04	0.75	0.10
Zn	0.01	—	—
Cr	0.01	—	—

2.1.2 BET 分析

样品的比表面积和孔道结构分析结果如表 2 所示。由表 2 中可以看出, 样品的 BET 比表面积、总孔隙和微孔隙等是有差异的。对于 SAC、SAC-C、SAC-N, 催化剂的比表面积分别为 1 500、1 269 m²/g 和 1 239 m²/g。样品孔道发达且以微孔为主。3 个催化剂发达的微孔结构占各自总表面积的 91% 以上和孔体积的 80%^[21]。

表 2 SAC 的 BET 表面积

催化剂	S _{BET} / (m ² ·g ⁻¹)	S _{micro} / (m ² ·g ⁻¹)	V _{t-plot} / (m ² ·g ⁻¹)	V _{micro} / (m ² ·g ⁻¹)
SAC	1572	1409	0.71	0.57
SAC-C	1269	1213	0.55	0.49
SAC-N	1239	1175	0.55	0.49

2.1.3 SEM 分析

利用 SEM 分析了样品的表面形态, 结果如图 1 所示。由图 1 中可以看出, SAC 表现出规则的形态, 具有明显大孔的天然植物的纤维结构。

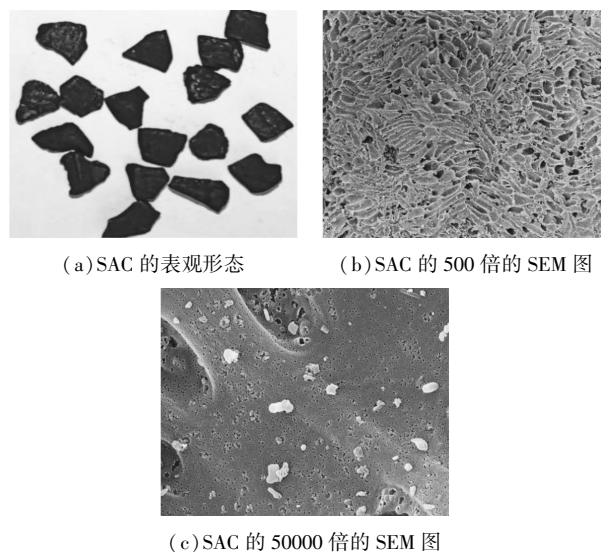


图 1 SAC 的表观形态和 SAC 的 SEM 图

2.1.4 拉曼光谱分析

催化剂的拉曼光谱分析结果如图 2 所示。

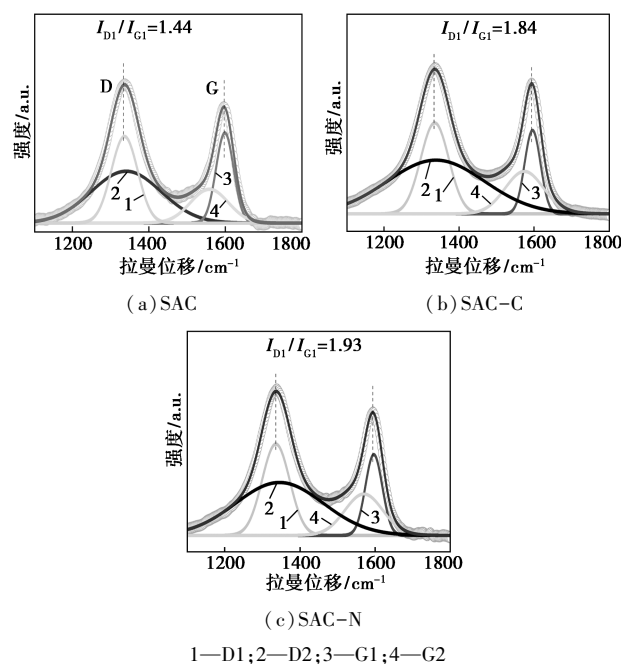


图 2 催化剂的拉曼光谱

由图2中可以看出,在 $1\ 100\sim 1\ 800\text{ cm}^{-1}$ 区域包含2个解析良好的区域,分别为D带(大约 $1\ 336\text{ cm}^{-1}$)和G带(大约 $1\ 598\text{ cm}^{-1}$)。主要是由于 E_{2g} 平面振动模式和 A_{2g} 原子面内振动引起的^[22]。根据文献[23-24]可知,对光谱进行解卷积发现,每个光谱可以解卷积成4个峰,分别为2个窄峰D1($1\ 312\text{ cm}^{-1}$)和G1($1\ 600\text{ cm}^{-1}$)以及2个宽峰D2($1\ 328\text{ cm}^{-1}$)和G2($1\ 584\text{ cm}^{-1}$)。其中D1和G1峰代表活性炭的石墨结构。 I_{D1}/I_{G1} 值通常用来评估碳材料缺陷程度,由图2可知,SAC的 I_{D1}/I_{G1} 值约为1.44,明显小于SAC-C(1.84)和SAC-N(1.93)。说明SAC-N表面存在较多的缺陷,即用浓硝酸处理可以在活性炭材料表面产生大量的缺陷,有助于CWPO氧化降解有机物的反应。

2.1.5 TPD-MS 分析

在氦气保护下使用TPD-MS进一步考察了3种活性炭的表面化学特性,结果如图3所示。该方法主要用于分析碳材料表面的含氧官能团(SOGs)种类和数目^[25-26]。表面的含氧官能团受热后分解,以CO或CO₂的方式逸出,由于不同的含氧官能团的脱附温度有所差异,因此分析活性炭的程序升温脱附曲线,可以得到表面含氧官能团的种类和数量。

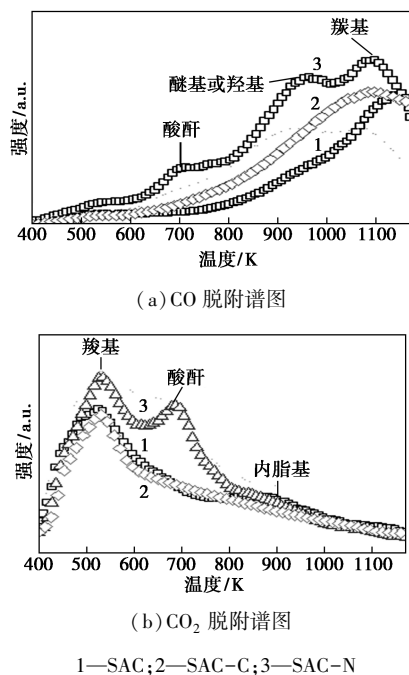


图3 SAC 催化剂的 TPD-MS 谱图

由图3中可以看出,3种活性炭上含有多种官能团。CO的3个脱附峰分别由羧基、醚基或羟基以及酸酐分解产生;CO₂脱附曲线中的3个峰分别由

羧基、酸酐和内酯基脱附产生。CO₂与CO脱附曲线的酸酐分解的脱附峰的位置一致,这是由于1个酸酐官能团分解会产生1个CO₂分子和1个CO分子。进一步分析发现,SAC-N上SOGs种类和数量都是最多的,说明浓硝酸处理SAC可以显著增加活性炭表面官能团的种类和数目。

2.1.6 XPS 分析

利用X射线光电子能谱仪(XPS)进一步分析活性炭材料,结果如图4所示。由图4中可以看出,催化剂的XPS光谱在C1s区显示出典型的不对称峰。使用XPS Peak 4.1对能谱进行解卷积发现,结合能为284.6 eV的峰1对应的是石墨化碳,峰2(结合能为285.9 eV)、峰3(结合能为286.7 eV)以及峰4(结合能为288.4 eV)分别对应C—O键、C=O键和—COO—键。进一步的对比发现,SAC-N上峰2、峰3和峰4的占比多于SAC和SAC-C,如表3所示,该结果与TPD-MS分析一致,表明SAC-N上的SOGs的数量显著增加,有助于进一步提升CWPO反应效果。

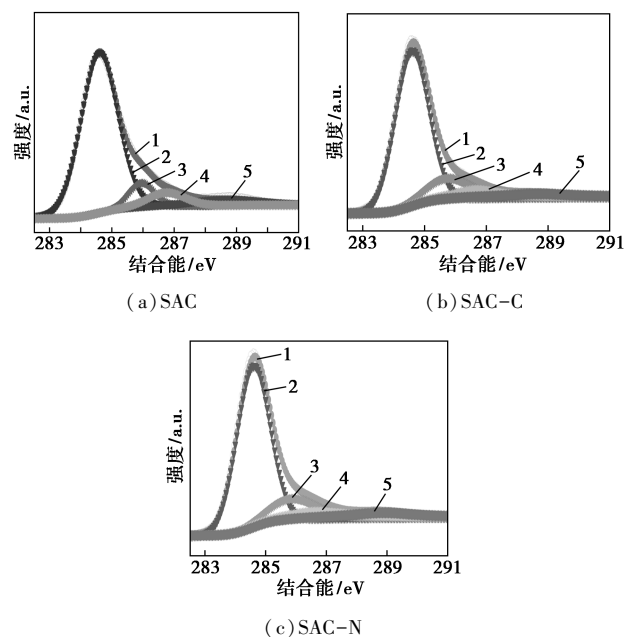


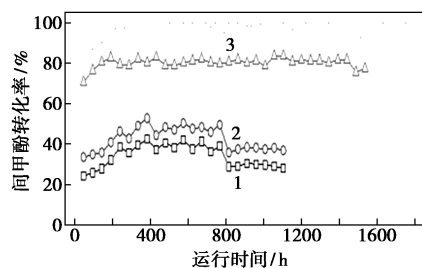
图4 催化剂的 XPS 能谱和拟合曲线

表3 催化剂 XPS 能谱的解卷积结果

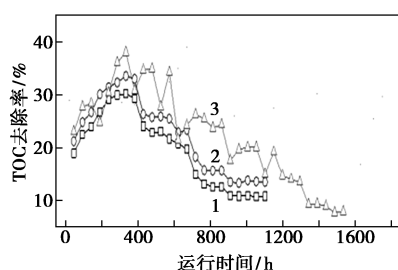
峰	SAC		SAC-C		SAC-N		
	结合能 位置/eV	面积百 分数/%	结合能 位置/eV	面积百 分数/%	结合能 位置/eV	面积百 分数/%	
C1s	1	284.6	80.5	284.6	75.7	284.6	72.7
	2	285.9	8.08	285.7	13.4	285.8	13.6
	3	286.7	6.80	286.7	6.99	286.6	8.07
	4	288.4	4.57	288.7	3.90	288.9	5.63

2.2 CWPO 反应降解间甲酚

根据文献[27-28]报道以及前期实验发现,活性炭材料对间甲酚有较强的吸附能力,所以采用连续的方式进行催化臭氧氧化反应,反应结果如图 5 所示。



(a) 对间甲酚转化率的影响



(b) 对 TOC 去除率的影响

1—SAC; 2—SAC-C; 3—SAC-N

图 5 3 种活性炭催化剂的连续反应结果

注:反应条件: $\rho(\text{m-cresol}) = 100 \text{ mg/L}$, $\rho(\text{CH}_2\text{O}_2) = 541 \text{ mg/L}$, $\text{LHSV} = 1 \text{ h}^{-1}$, 初始 pH 为 7。

从图 5 中可以看出, SAC-N 表现出最优的反应效果,这是由于其表面较多的含氧官能团。对于 SAC-N, 间甲酚转化率超过 80%, TOC 去除率最高可达 40%。SAC 和 SAC-C 反应效果较差, 间甲酚转化率最高仅为 40%、且最低为 20%, 而且 TOC 去除率最终降低至约 16.7%。这是由于他们表面官能团较少造成的。由表 3 和图 3、图 4 可以看出, 3 种活性炭材料表面 SOGs 的数量和类型有显著差异。因此, 活性炭上 SOGs 的存在与 CWPO 催化反应结果相关。另外, 长达 1 800 h 的连续反应结果表明, SAC-N 催化剂表现出较为优异的稳定性, 具备较好的工业化应用前景。

具有吸电子能力的含氧官能团(SOGs)的存在可以稳定碳表面上的电子,从而可以在反应中充当活性中心。因此加快了 H_2O_2 分子分解为自由基物质的速度,从而提高了有机物分解的效率^[29-30]。

3 结论

以椰壳炭基改性材料为催化剂,在大量表征基

础上,考察了其作为 CWPO 中催化剂降解间甲酚的反应效果,并对材料表面形貌和结构等进行了表征,结论如下:

(1) 经过浓硝酸预处理的活性炭(SAC-N)在连续法处理间甲酚废水的实验中表现出了优异的反应效果,连续反应 1 800 h 活性未见下降。

(2) TPD-MS 和 XPS 分析结果表明,浓硝酸预处理可以显著提升 SAC 表面 SOGs 的种类和数量,而大量 SOGs 存在有助于提升椰壳炭的 CWPO 催化活性。

参考文献

- [1] 贾子龙,王国英,岳秀萍,等.波茨坦短芽孢杆菌降解间甲酚和苯酚的特性[J].环境科学与技术,2015,38(11):37-41.
- [2] 彭丽花,任源,邓留杰,等.间甲酚降解菌 *Citrobacter farmeri* 的降解特性及代谢途径解析[J].环境化学,2009,28(1):44-48.
- [3] 于晨阳,毛缜.蜡状芽孢杆菌菌株 SMC 的间甲酚降解特性及动力学[J].化工进展,2015,34(5):1453-1458.
- [4] Ahamad P Y A, Kunhi A A M. Degradation of high concentrations of cresols by *Pseudomonas* sp. CP4[J]. World Journal of Microbiology & Biotechnology, 1999, 15(2):321-323.
- [5] Yang Y A. Catalytic wet peroxide oxidation of m-cresol over novel Fe_2O_3 loaded microfibrillar entrapped CNT composite catalyst in a fixed-bed reactor[J]. Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 2018, 93(9):2552-2563.
- [6] Kavitha V, Palanivelu K. Destruction of cresols by Fenton oxidation process[J]. Water Research, 2005, 39(13):3062-3072.
- [7] Martino C J, Savage P E. Thermal decomposition of substituted phenols in supercritical water[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 1997, 36(5):1385-1390.
- [8] Randzio S L, Lewis E A, Eatough D J, et al. Thermophysical properties of m-cresol as a function of temperature and pressure[J]. International Journal of Thermophysics, 1995, 16(4):883-900.
- [9] 刘培娟. Fe/ γ - Al_2O_3 及 Fe-Ce/ γ - Al_2O_3 制备及其催化过氧化氢氧化间甲酚废水的应用研究[D]. 大连:中国科学院大连化学物理研究所,2015.
- [10] 吴志敏,韦朝海,吴超飞. H_2O_2 湿式氧化处理含酸性红 B 染料模拟废水的研究[J]. 环境科学学报, 2004, (5):809-814.
- [11] 董俊明,曾光明,杨朝晖. 催化湿式过氧化氢氧化法的研究[J]. 环境科学动态, 2004, (3):29-31.
- [12] Quintanilla A A. Kinetics of the wet oxidation of phenol over an Fe/activated carbon catalyst[J]. International Journal of Chemical Reactor Engineering, 2007, 5(1).
- [13] Figueiredo J L A, Pereira M F R B, Freitas M M A C, et al. Modification of the surface chemistry of activated carbons[J]. Carbon, 1999, 37(9):1379-1389.
- [14] Lin H J A, Li H J B, Shen Q L C, et al. 3C-SiC nanowires in-situ modified carbon/carbon composites and their effect on mechanical

- 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. ■