

超疏水耐酸碱改性纸张的制备与性能

韩金娥¹, 王聃轲², 钮腾飞²

(1. 江南大学生命科学与健康工程学院, 2. 化学与材料工程学院, 无锡 214122)

摘要 采用可见光促进的原子转移自由基聚合(ATRP)法, 实现了叠氮基单体与含氟单体共聚, 得到全氟辛酯叠氮苯酯共聚物, 并将其应用于纸张表面改性, 制成了超疏水耐酸碱改性纸张. 研究了聚合物中各单体种类、比例及聚合物分子量对超疏水耐酸碱性能的影响. 此外, 还表征了改性纸张的表面微观结构, 研究了聚合物与纸张的连接方式, 解释了改性纸张的超疏水耐酸碱性能原理. 结果表明, 当甲基丙烯酸-4-叠氮苯酯与甲基丙烯酸全氟辛酯的摩尔比为1:4时, 全氟辛酯叠氮苯酯共聚物-80改性后的纸张表现出极强的疏水性, 水接触角达到165°, 并在强酸(pH=1)或强碱(pH=13)环境下维持72 h无明显变化. 制备的共聚材料在防水、耐酸碱应用中具有良好的应用前景.

关键词 叠氮单体; 含氟单体; 超疏水性; 耐酸碱; 改性纸张

中图分类号 O632.1

文献标志码 A

doi: 10.7503/cjcu20240129

Preparation and Properties of Superhydrophobic Anticorrosion Surface Modification Paper

HAN Jin'e¹, WANG Danke², NIU Tengfei^{2*}

(1. College of Life Sciences and Health Engineering,

2. College of Chemical and Material Engineering, Jiangnan University, Wuxi 214122, China)

Abstract The copolymerization of azide monomer and fluorinated monomer was achieved by visible light facilitated atom transfer radical polymerization (ATRP), and the perfluorooctyl azide copolymer was obtained. This polymer was applied to paper surface modification, and the superhydrophobic anticorrosion paper was made. The effects of monomer types, monomer proportion and polymer molecular weight on the superhydrophobic anticorrosion were studied. In addition, the surface microstructure of the modified paper, the connection between the polymer and the paper were characterized. And the principle of superhydrophobic anticorrosion of the modified paper was explained. When the molar ratio of phenyl-4-azide methacrylate to perfluorooctyl methacrylate was 1:4, the paper modified with perfluorooctyl azide copolymer-80 showed strong hydrophobicity, and water contact angle reached 165°. The modified paper maintained no significant change in strong acid (pH=1) or strong base (pH=13) environment for 72 h. The polymer shows a good prospect in the application of water resistance, acid and alkali resistance.

Keywords Azide monomer; Fluorinated monomer; Superhydrophobicity; Anticorrosion; Modified paper

人们在自然界中发现荷叶、水稻叶、玫瑰花及蝴蝶翅膀等动植物表现出超疏水现象^[1-3], 这主要与微纳米粗糙结构和低表面能有关^[4,5]. 超疏水材料在船舶减阻、油田化学、防水抗冰及防腐防污等领域具有广泛的研究和应用价值^[6-8]. 其中, 含氟聚合物具有优异的化学稳定性、较高的热稳定性、化学惰性、耐腐蚀性及低表面能, 是一类良好的表面保护材料, 在国防、医疗、能源等领域具有广阔的应用前

收稿日期: 2024-03-20. 网络首发日期: 2024-06-12.

联系人简介: 钮腾飞, 男, 博士, 副教授, 主要从事绿色合成与材料化学方面的研究. E-mail: niutf@jiangnan.edu.cn

基金项目: 国家自然科学基金(批准号: 21808085)和江南大学本科教育教学改革项目(批准号: JG240129)资助.

Supported by the National Natural Science Foundation of China(No.21808085) and the Undergraduate Education Teaching Reform Project of Jiangnan University, China(No.JG240129)

景^[9-11]。其中,含氟烯烃与第二单体形成的共聚材料,不仅能保持氟碳链的优异理化性能,还有助于提升材料的加工性、黏附性等,例如,三氟氯乙烯与乙烯基醚的共聚物 Lumiflon[®]与 Zeffle[®]涂料已被用于建筑、桥梁、交通工具、航空航天等设施的防护^[12,13]。但含氟聚合物因化学稳定性较好,无法用化学键连接的方式稳定在基底表面,导致有效保护时间短,限制了其应用。因此,制备一种具有较强连接性能的超疏水耐酸碱含氟聚合物材料具有重要意义。

叠氮基团在高温、高能 γ 射线或紫外光下能够快速分解成氮宾,氮宾反应活性极高,会与大部分有机材料,甚至金属反应,可以方便高效地制备相关材料^[14]。例如,Harmer^[15]和 Akhrass 等^[16]使用紫外光交联叠氮苯乙烯得到的交联型材料可以对玻璃和硅片等进行改性。此外,叠氮基团还可以通过“点击反应”与特定的炔烃反应得到带有炔烃部分功能的高分子材料^[17],2010年,Li^[14]在合成叠氮聚合物后使用苯乙烯与其发生点击反应,合成了新的聚合物。目前合成叠氮聚合物的方法主要有高分子化学改性法^[18-21]、环醚类叠氮单体的开环聚合法^[22-24]及不饱和叠氮单体自由基聚合法^[25-29],但存在叠氮化率不高、反应条件苛刻或对单体纯度要求高等缺陷。近年来,可见光促进的可控自由基聚合方法由于其温和的反应条件和高效率备受关注。本课题组^[30,31]发展了一种在可见光促进下叠氮单体的原子转移自由基聚合(ATRP)方法,实现了叠氮聚合物的温和、安全、成本低廉的合成。

基于前期研究,本文采用可见光促进的 ATRP 聚合方法,将含叠氮基团单体和含氟单体进行共聚,得到含氟叠氮共聚物,将其涂于物体表面,采用高能光照射使叠氮基团分解,与物体形成化学键紧密连接,由于含氟单体具备疏水性和较强的耐腐蚀性能,从而得到具有高强连接性能的超疏水耐酸碱材料。受到改性纸张实验的启发,为方便研究含氟叠氮聚合物的超疏水与耐酸碱性能,本文将全氟辛酯叠氮苯酯共聚物涂于纸张表面研究其水接触角的变化,发现改性纸张具有良好的超疏水性和耐酸碱性能。同时,研究了不同叠氮单体、含氟单体及其比例、聚合物分子量等对改性纸张疏水性及耐酸碱性能的影响,筛选出综合性能最好的共聚材料。此外,对改性纸张的表面微观结构进行了原子力显微镜(AFM)和扫描电子显微镜(SEM)表征,对聚合物与纸张连接的化学键进行了红外表征,解释了聚合材料超疏水性与耐酸碱的原理。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

对氨基苯酚、甲基丙烯酰氯、4-羟基苯甲酰肼、2-溴乙醇、甲基丙烯酸全氟辛酯(2a)、甲基丙烯酸三氟乙酯(2b)、甲基丙烯酸六氟异丙酯(2c)和甲基丙烯酸六氟丁酯(2d),分析纯,萨恩化学技术(上海)有限公司; α -溴丙基乙酸乙酯(EBPA)和曙红 Y(Esion Y, 纯度 > 98%),萨恩化学技术(上海)有限公司;浓盐酸(质量分数 37%)、亚硝酸钠、无水硫酸镁、叠氮化钠、二氯甲烷、石油醚、乙酸乙酯、三乙胺(TEA)、四氢呋喃、甲醇、氢氧化钠、浓硫酸(质量分数 98%)和高氯酸(质量分数 70%),分析纯,国药集团化学试剂有限公司。

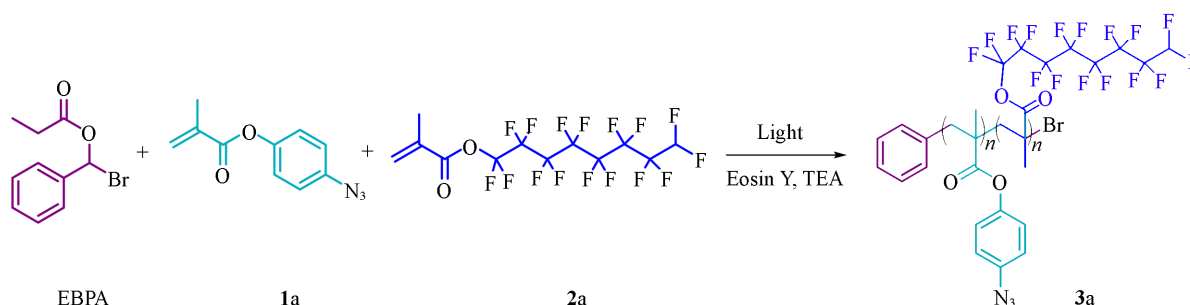
Advance III HD 400 型核磁共振波谱仪(NMR)和 MultiMode 8 型原子力显微镜(AFM),德国布鲁克公司; Nicolet 6700 型傅里叶变换红外光谱仪(FTIR),美国赛默飞世尔公司;OCA15EC 型触屏光学接触角测量仪,德国德菲仪器公司;S-4800 型场发射扫描电子显微镜(SEM),日本日立株式会社。

1.2 实验过程

1.2.1 叠氮单体的制备 参照文献^[31]方法制备叠氮单体。将 0.045 mol 4-氨基苯酚、50 mL 水和 10 mL 浓盐酸加入至 250 mL 烧瓶中在 0 °C 下搅拌 5 min;将 0.05 mol 亚硝酸钠溶于 10 mL 水后加入烧瓶中,于 0 °C 搅拌 15 min;将 0.05 mol 叠氮化钠溶解在 30 mL 水中,滴入烧瓶中(注意:做好防护措施,避免直接接触叠氮化钠),于 0 °C 搅拌 1.5 h;升温至室温,反应 12 h,用 30 mL 二氯甲烷萃取反应液,有机层用无水硫酸镁干燥后,倒入 250 mL 烧瓶中,加入 0.04 mol 三乙胺,在 0 °C 下滴加 0.04 mol 甲基丙烯酰氯,升温至室温,反应 12 h;用 50 mL 水萃取反应液,保留有机相,旋转蒸发进行浓缩(温度避免高于 50 °C,防止叠氮基团分解),得到黑色固体,使用柱层析分离[V(石油醚):V(乙酸乙酯)=10:1],得到芳

基叠氮单体甲基丙烯酸-4-叠氮苯酯(**1a**)黄色固体6.1 g, 产率为75%, 纯度 > 98%. 用0.025 mol 4-羟基苯甲酰肼和0.033 mol 2-溴乙醇代替4-氨基苯酚, 采用相同的方法制备甲基丙烯酸-4-酰基叠氮苯酯(**1b**)和甲基丙烯酸叠氮乙酯(**1c**).

1.2.2 共聚物的制备 在25 mL Schlenk管中加入0.5 mmol 化合物**1a**和0.0035 g (0.005 mmol) Eosin Y, 然后使用冷冻-泵-融化循环脱气, 使反应管保持真空状态, 然后加入0.005 mmol TEA、0.005 mmol EBPA、2 mmol 甲基丙烯酸全氟辛酯(**2a**)和1 mL 四氢呋喃, 在5 W 蓝色LED灯照射下搅拌反应12 h, 反应结束后将反应液倒入甲醇中, 析出含氟聚合物, 抽滤干燥(干燥温度避免高于50 °C, 防止叠氮基团分解), 得到全氟辛酯叠氮苯酯共聚物-80(**3a**), 合成路线如Scheme 1所示. 用甲基丙烯酸三氟乙酯(**2b**)、甲基丙烯酸六氟异丙酯(**2c**)和甲基丙烯酸六氟丁酯(**2d**)代替化合物**2a**, 制备相应的含氟叠氮苯酯共聚物. 此外, 还采用不同单体摩尔比($n_{1a}:n_{2a}=1:1, 1:8, 1:10$)制备了全氟辛酯叠氮苯酯共聚物-50、全氟辛酯叠氮苯酯共聚物-89和全氟辛酯叠氮苯酯共聚物-91.



Scheme 1 Synthesis route of copolymer **3a**

1.2.3 超疏水耐酸碱纸张的制备 将0.1 g 全氟辛酯叠氮苯酯共聚物溶解在5 mL 二氯甲烷中, 将一张尺寸为2 cm×2 cm的吸水纸在该溶液中浸泡2 min, 取出后在50 °C下干燥10 min以除去溶剂. 通过将手持UV灯(254 nm, 6 W)直接放置在距离改性纸张5 cm处5 min来进行UV曝光. 然后, 将纸张烘干, 即得到超疏水耐酸碱纸张.

1.2.4 腐蚀实验 将超疏水耐酸碱纸张压平, 平均分为9个大小相同的方块, 然后平放在表面皿中, 使用注射器取相应的腐蚀液在其中不相邻的5个方块上注射0.5 mL的腐蚀液, 然后将表面皿密封隔绝空气, 在相应时间(24, 48和72 h)打开, 检测纸张与液滴的接触角变化.

2 结果与讨论

2.1 聚合物的核磁共振波谱分析

图1示出聚合物**3a**的¹H NMR谱图, δ 7.0处的吸收峰归属于叠氮基单体中苯环的H, 而δ 4.3处的吸收峰归属于甲基丙烯酸全氟辛酯中亚甲基上的H, δ 1.0~2.5处的吸收峰归属于聚合物主链上甲基与连接处的亚甲基的H及聚合物因为吸水所含水的H. 核磁共振氢谱分析结果表明, 制备了理想的聚合物, 未发生交联副反应且结构完好.

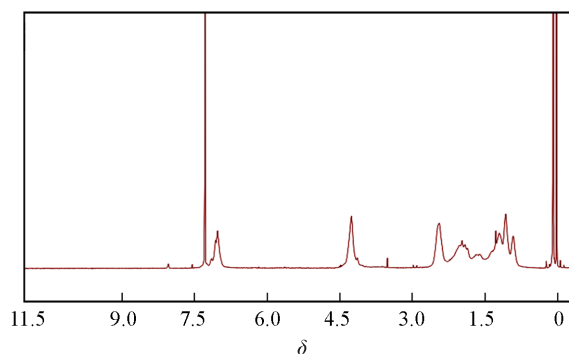


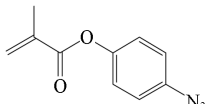
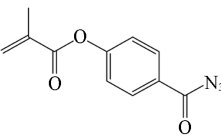
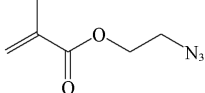
Fig. 1 ¹H NMR spectrum of polymer **3a**

2.2 不同单体及其比例对聚合物改性纸张超疏水耐酸碱性能的影响

聚合物中的叠氮单体的主要作用是利用叠氮基分解产生的氮宾与纸张连接,使聚合物能够长时间存在于纸张表面,而含氟单体主要提供了耐酸碱性能.为获得超疏水耐酸碱性能较好的聚合物,采用控制变量法对叠氮单体、含氟单体及单体比例进行了筛选.

2.2.1 不同叠氮单体的影响 首先,以甲基丙烯酸三氟乙酯为含氟单体,考察不同叠氮单体(1a, 1b, 1c)对共聚物耐腐蚀性能的影响.酸性腐蚀液使用盐酸(pH=1),碱性腐蚀液使用氢氧化钠溶液(pH=13).由3种不同结构叠氮单体形成的共聚物的接触角测试结果如表1所示.酰基叠氮单体1b形成的共聚物在中性条件下疏水性最好,但是其耐酸碱效果比芳基叠氮聚合物的差,可能的原因是羰基的存在使聚合物与纸张连接的化学键更易受到腐蚀.烷基叠氮单体1c形成的聚合物未能达到超疏水要求,耐酸碱性能也差.最终选定芳基叠氮单体1a作为共聚单体.

Table 1 Water contact angles(°) of the paper modified by trifluoroethyl methacrylate azide copolymer prepared with different azide monomers

Compound	Azide monomer	Water contact angle/(°)						
		Uncorroded	pH=1			pH=13		
			24 h	48 h	72 h	24 h	48 h	72 h
1a		151±2	150±1.7	149±2	148±1.7	146±1.7	135±1.7	129±2.6
1b		155±1.7	153±1.7	144±2	139±2	143±1.7	135±1	121±1.7
1c		131±2.6	130±1.7	126±2	119±1.7	124±3	111±3	103±2

2.2.2 不同含氟单体的影响 以化合物1a为叠氮单体,采用单因素分析法研究了不同含氟单体对共聚物耐腐蚀性能的影响,结果列于表2.在未进行腐蚀实验前,所有共聚物改性纸张都具有超疏水效果,但由单体2b(表2中Entry 1)和2c(表2中Entry 2)制备的共聚物在酸处理48 h后纸张接触角下降到了150°以下,可能是因为这两类含氟单体的含氟量过少,伸展出的氟原子不能全面保护聚合物碳主链,使得部分材料表面结构被腐蚀,导致接触角下降.表2中Entries 2和3所用单体的含氟量相同,但所得共聚物的性能却不同,可能是由于两者结构不同所致.单体2c的氟链向两边展开,对主链的保护不够,而单体2d的氟链较长,可以覆盖共聚物的聚合主链,所以耐酸碱效果更好.同理,表2中Entry 4中单体2a氟链最长,所得共聚物的保护效果最好.由表2可知,共聚物的抗碱性腐蚀剂效果差于抗酸性腐蚀剂效果,这可能是因为碱液使共聚物中的酯键水解,共聚物主链与纸张表面脱离,导致纸张表面的疏水结构被破坏.综上所述,选择单体2a制备全氟辛酯叠氮苯酯共聚物.

Table 2 Water contact angles(°) of the paper modified by fluorinated phenyl-4-azide methacrylate copolymer prepared with different fluorine-containing monomers

Entry	Fluorine-containing monomer	Water contact angle/(°)						
		Uncorroded	pH=1			pH=13		
			24 h	48 h	72 h	24 h	48 h	72 h
1	2b	151±1.7	150±1.0	149±2.6	148±2.0	146±1.7	135±2.6	129±2.0
2	2c	150±2.0	150±2.0	148±1.7	145±1.7	145±1.7	141±3.4	133±3.0
3	2d	154±3.0	153±2.0	151±1.7	150±2.0	150±1.7	145±2.6	137±2.0
4	2a	165±1.7	164±1.7	162±2.0	162±1.0	160±2.6	153±1.7	149±1.7

2.2.3 不同含氟单体比例的影响 通过改变叠氮单体1a与含氟单体2a的投料比,合成不同单体

比例的全氟辛酯叠氮苯酯共聚物, 并进行耐酸碱性实验和测试水接触角, 结果示于图2和图3. 当 $n_{1a}:n_{2a}=1:1$ 时, 所得共聚物全氟辛酯叠氮苯酯共聚物-50疏水性最好, 但在耐酸碱性实验中, 可能因为含氟单体较少, 纸张接触角随腐蚀时间明显下降. 而当 $n_{1a}:n_{2a}=1:8$ 和 $1:10$ 时, 所得全氟辛酯叠氮苯酯共聚物-89和全氟辛酯叠氮苯酯共聚物-91改性纸张的耐酸碱性能优良, 在连续72 h极端环境下纸张接触角基本不变. 但 $n_{1a}:n_{2a}=1:10$ 时接触角为 140° , 仅表现为疏水性, 这可能是由于疏水性与材料中叠氮单体含

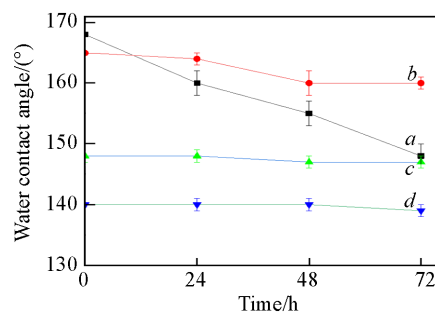


Fig. 2 Water contact angles of the paper modified by perfluorooctyl azide copolymer with different molar ratios of monomer 1a to 2a $n_{1a}:n_{2a}$: a. 1:1; b. 1:4; c. 1:8; d. 1:10.



Fig. 3 Photographs showing the water contact angle of the paper modified by perfluorooctyl azide copolymer-80 in 0 h(A), 24 h(B) and 48 h(C)

量有关. 当 $n_{1a}:n_{2a}=1:4$ 时, 纸张接触角为 165° , 在腐蚀72 h后纸张接触角轻微下降, 但仍保持超疏水状态, 超疏水与耐酸碱性能都很好. 故 $n_{1a}:n_{2a}=1:4$ 时所得全氟辛酯叠氮苯酯共聚物-80的综合性能最好.

2.3 全氟辛酯叠氮苯酯共聚物-80分子量对其改性纸张超疏水耐酸碱性能的影响

通常高分子聚合物分子量越高其耐酸碱性能越好, 但当聚合物分子量太大时, 其溶解性受到影响, 这将导致其在纸张表面无法均匀分布, 耐酸碱性能下降. 采用Waters1515型多检测凝胶色谱仪, 以DMF-Li-Br(5×10^{-2} mol/L)为流动相, 流速为1.0 mL/min, 在 35°C 下测定全氟辛酯叠氮苯酯共聚物-80的分子量($M_{n, GPC}$)和分子量分布, 以窄分布的聚苯乙烯(PS)为基线对聚合物的分子量进行校正. 考察了全氟辛酯叠氮苯酯共聚物-80分子量(21563000, 10682000, 2167000)对其耐酸碱性能的影响. 如图4所示, 当全氟辛酯叠氮苯酯共聚物-80分子量为10682000和2167000时, 其耐酸碱性能不理想. 当全氟辛酯叠氮苯酯共聚物-80分子量为21563000时, 其在强酸腐蚀($\text{pH}=1$)下接触角几乎无变化, 故实验制备的全氟辛酯叠氮苯酯共聚物-80分子量为20000000左右为宜.

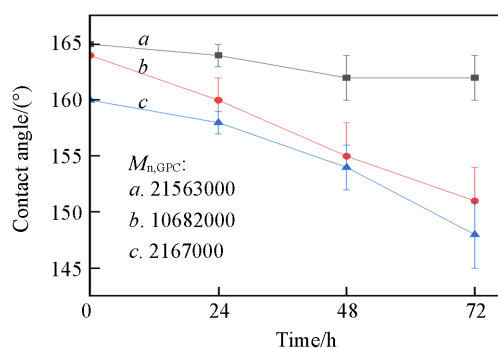


Fig. 4 Correlation between corrosion resistance and $M_{n, GPC}$ of the perfluorooctyl azide copolymer-80



Fig. 5 Superhydrophobic effect of the paper modified by perfluorooctyl azide copolymer-80

2.4 全氟辛酯叠氮苯酯共聚物-80改性纸张的超疏水耐酸碱性能

选取上述最佳条件, 制备全氟辛酯叠氮苯酯共聚物-80及改性纸张, 改性纸张具有超疏水效果(图5). 实验还研究了改性纸张在不同腐蚀液下的接触角变化, 结果如表3所示. 由表3中Entries 1~4

可见,全氟辛酯叠氮苯酯共聚物-80的耐酸性能良好,改性纸张的接触角始终保持在 150° 以上.与酸性腐蚀液相比,碱性腐蚀液(表3中Entry 5)下接触角下降明显,可能是因为全氟辛酯叠氮苯酯共聚物-80中存在大量酯键,碱液使酯键部分水解,表面结构被部分破坏.而表3中Entry 6表明全氟辛酯叠氮苯酯共聚物-80在有机溶剂中短时间内耐酸碱效果很好,但随着腐蚀时间延长,改性纸张表面接触角下降,可能由于部分聚合物交联程度不够,长时间在有机溶剂腐蚀下溶解所致.此外,在盐水条件(表3中Entry 7)下,改性纸张的耐酸碱性能表现良好.

Table 3 Contact angles($^\circ$) of the paper modified with perfluorooctyl azide copolymer-80 under different corrosion

Entry	Corrosive fluid	Contact angle/ $^\circ$			
		0 h	24 h	48 h	72 h
1	HCl(0.1 mol/L)	165 \pm 2.0	163 \pm 1.0	163 \pm 1.7	161 \pm 1.7
2	H ₂ SO ₄ (0.05 mol/L)	164 \pm 1.7	163 \pm 1.7	161 \pm 2.0	161 \pm 2.6
3	HClO ₄ (0.1 mol/L)	165 \pm 1.0	165 \pm 1.7	162 \pm 2.0	161 \pm 2.0
4	H ₃ PO ₄ (0.033 mol/L)	166 \pm 2.0	165 \pm 2.0	164 \pm 1.7	163 \pm 1.7
5	NaOH(0.1 mol/L)	164 \pm 2.0	160 \pm 2.6	158 \pm 2.0	152 \pm 3.0
6	CH ₂ Cl ₂	165 \pm 1.7	162 \pm 3.0	156 \pm 3.6	153 \pm 2.6
7	NaCl(10%, mass fraction)	163 \pm 2.0	163 \pm 2.6	162 \pm 1.0	162 \pm 1.7

2.5 改性纸张的微观结构

为了验证改性纸张的超疏水机理,使用原子力显微镜和扫描电子显微镜对改性纸张的微观结构进行研究.图6示出改性纸张的AFM照片.由于叠氮基与纸张表面发生反应,氮宾与纸张表面连接使得分子链无法自由移动,当溶剂挥发时由于应力作用,纸张表面出现大量孔洞,当叠氮基之间相互交联时,会形成纳米级凸起,从而得到具有凹孔和凸起的复合结构.当 $n_{1a}:n_{2a}=1:1$ 时,改性纸张的表面结构极为复杂[图6(A)],这可能是因为叠氮基含量较高而交联严重,出现了大量纳米级凸起,从而使纸张表面具有超疏水性能.当 $n_{1a}:n_{2a}=1:4, 1:8$ 和 $1:10$ 时[图6(B)~(D)],随着叠氮基含量的降低,改性纸张表面的孔洞虽然存在,但是凸起减少,表面形貌逐渐变得平滑,而接触角随之降低(见图2),改性纸张的疏水性从超疏水降低到一般疏水程度,可能是由于叠氮基含量减少使交联减少所致.

溶剂挥发和聚合物链应力共同作用形成的孔洞也提高了改性纸张表面的疏水效果,这些孔洞一般

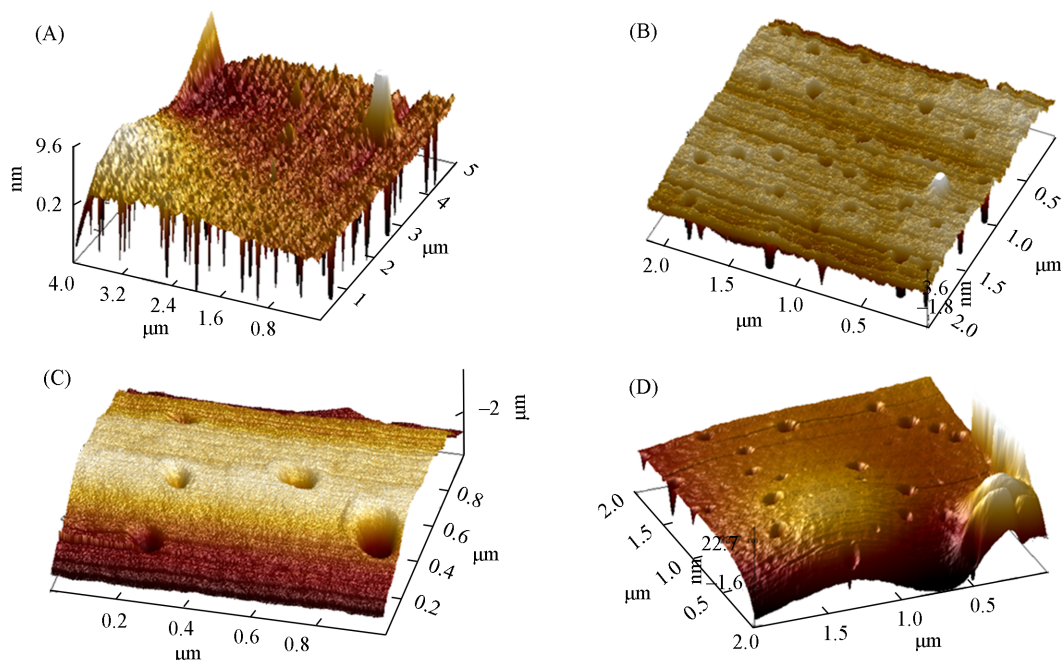


Fig. 6 AFM images of the papers modified with perfluorooctyl azide copolymer-50(A), perfluorooctyl azide copolymer-80(B), perfluorooctyl azide copolymer-89(C) and perfluorooctyl azide copolymer-91(D)

为纳米级孔洞(图7),孔洞深度在10 nm左右,使液滴无法在改性纸张表面展开.由图8可以看出,纳米级的孔洞和凸起在改性纸张表面随机、均匀分布,高度范围在10~10 nm之间,使改性纸张各处的疏水性基本保持一致.

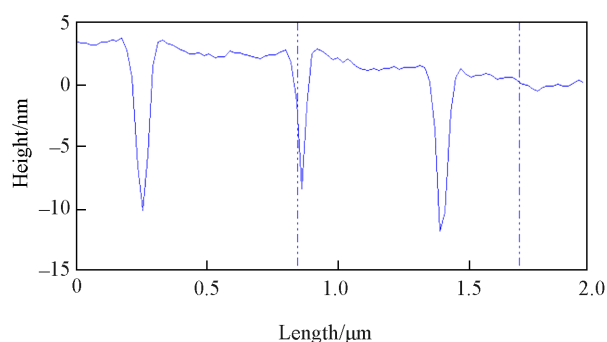


Fig. 7 Hole size of the paper modified with perfluorooctyl azide copolymer-80

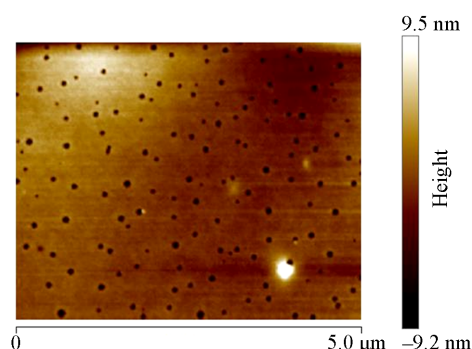


Fig. 8 AFM image of the paper modified with perfluorooctyl azide copolymer-80

图9示出改性纸张和原纸的SEM照片.对比图9(A)和(B)可以看出,改性纸张纤维表面都覆盖含氟材料,在光固化等作用下,全氟辛酯叠氮苯酯共聚物-80中的叠氮基形成氮宾,与纸张纤维以化学键形式牢固连接,纸张表面形成复杂形貌,共聚物致密地包裹着纸张纤维,使水滴无法与纸张接触,因而具有超疏水性.

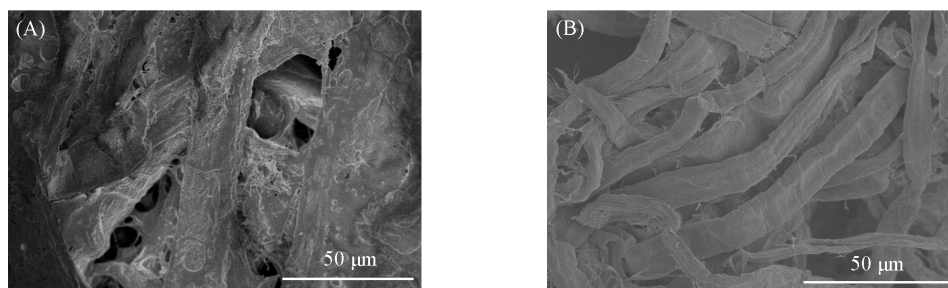


Fig. 9 SEM images of the paper modified with the perfluorooctyl azide copolymer-80(A) and the origin paper(B)

2.6 共聚物与纸张的连接方式

实验设计共聚物与纸张的连接方式是利用氮宾实现化学键连接,以保证共聚合物能够长时间保留在纸张表面.利用傅里叶变换红外光谱仪检测全氟辛酯叠氮苯酯共聚物-80和纸张表面共聚物.由图10可以看出,与纸张连接前后,共聚物位于 1750 cm^{-1} 左右的红外峰变化不大,证明除了叠氮基外,

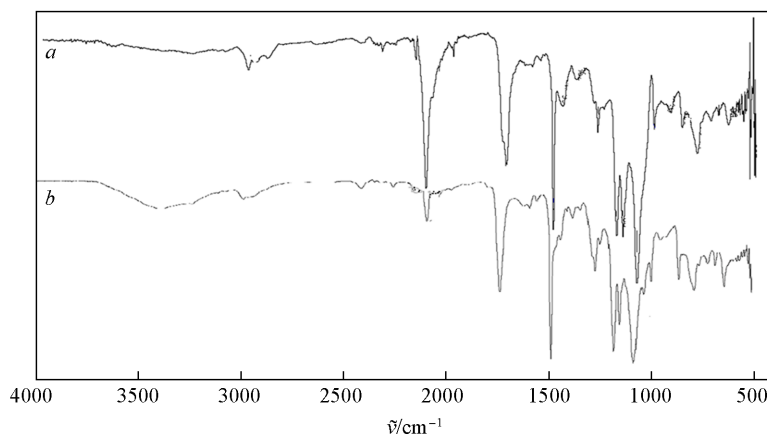


Fig. 10 FTIR spectra of perfluorooctyl azide copolymer-80(a) and the paper modified with perfluorooctyl azide copolymer-80(b)

共聚物结构没有发生变化,而纸张上的共聚物在 3000~3500 cm^{-1} 范围内出现较宽的峰,这是叠氮基分解与纸张纤维连接而形成胺类物质的特征峰,且在 2100 cm^{-1} 处叠氮基的峰强度明显小于原共聚物的特征峰,这说明共聚物以化学键方式与纸张表面牢固结合。

3 结 论

采用可见光促进的还原 ATRP 法合成了全氟辛酯叠氮苯酯共聚物,并研究了其在纸张表面改性中的应用,及其超疏水耐酸碱性能的影响因素与原理。结果表明,全氟辛酯叠氮苯酯共聚物涂于纸张表面后,在高能光下叠氮基分解,与纸张以化学键牢固连接,在改性纸张表面形成凸起与凹陷,成功制备了超疏水耐酸碱改性纸张,水滴接触角可达到 165°。由于全氟辛酯叠氮苯酯共聚物与纸张表面是共价键连接,且共聚物中含有大量含氟单体,故改性纸张对酸、碱液都有较长时间(72 h)的耐酸碱性能。全氟辛酯叠氮苯酯共聚物的制备在可见光条件下即可实现,实验过程绿色环保,操作简单,为制备超疏水耐酸碱改性材料提供了高效、可行的方法。

参 考 文 献

- [1] Jeevahan J., Chandrasekaran M., Britto J. G., Durairaj R. B., Mageshwaran G. J., *J. Coat. Technol. Res.*, **2018**, *15*, 231—250
- [2] Barthlott W., Neinhuis C., *Planta*, **1997**, *202*(1), 1—8
- [3] Falde E. J., Yohe S. T., Colson Y. L., Grinstaff M. W., *Biomaterials*, **2016**, *104*, 87—103
- [4] Yilgor I., Bilgin S., Isik M., Yilgor E., *Polymer*, **2012**, *53*(6), 1180—1188
- [5] Crick C. R., Parkin I. P., *Chem. Eur. J.*, **2010**, *16*(12), 3568—3588
- [6] Peng C., Chen Z., Tiwari M. K., *Nat. Mater.*, **2018**, *17*(4), 355—360
- [7] Gu J., Xiao P., Chen J., Liu F., Huang Y., Li G., Zhang J., Chen T., *J. Mater. Chem. A*, **2014**, *2*(37), 15268—15272
- [8] Cao W. T., Liu Y. J., Ma M. G., Zhu J. F., *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp.*, **2017**, *529*, 18—25
- [9] Yamanaka M., Sada K., Miyata M., Hanabusa K., Nakano K., *Chem. Commun.*, **2006**, *21*, 2248—2250
- [10] Xu Z. F., Peng S. T., Zhou H., Guo Y. Y., Zhou G. F., Xu X. Z., *Mater. Rep.*, **2022**, *36*(16), 20110218-15(徐卓凡, 彭舒廷, 周鹤, 郭媛媛, 周国富, 徐雪珠. 材料导报, **2022**, *36*(16), 20110218-15)
- [11] Zhang W. M., Li M. Q., Hou Z., Chen D. Y., *Chem. J. Chinese Universities*, **2022**, *43*(2), 20210604(张文梦, 李梦琴, 侯震, 陈栋阳. 高等学校化学学报, **2022**, *43*(2), 20210604)
- [12] Boschet F., Améduri B., *Chem. Rev.*, **2014**, *114*(2), 927—980
- [13] Scheirs J., Burks S., Locaspi A., *Trends Polym. Sci.*, **1995**, *3*(3), 74—82
- [14] Li G., *Synthesis, Polymerization and Application of New Azide Monomers*, University of Science and Technology of China, Hefei, **2010** (李光. 新叠氮单体的合成、聚合反应及其聚合物的应用研究, 合肥: 中国科学技术大学, **2010**)
- [15] Harmer M. A., *Langmuir*, **1991**, *7*(10), 2010—2012
- [16] Al Akhrass S., Ostaci R. V., Grohens Y., Drockenmuller E., Reiter G., *Langmuir*, **2008**, *24*(5), 1884—1890
- [17] Li N., Binder W. H., *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*(42), 16717—16734
- [18] Varma I. K., Choudhary V., Gaur B., Lochab B., Oberoi S., Chauhan R., *J. Appl. Polym. Sci.*, **2006**, *101*(1), 779—786
- [19] Ruud C. J., Jia J., Baker G. L., *Macromol.*, **2000**, *33*(22), 8184—8191
- [20] Martínez G., *J. Polym. Sci. Pol. Chem.*, **2006**, *44*(8), 2476—2486
- [21] Barbieri U., Polacco G., Massimi R., *Macromol. Symp.*, Wiley-Vch Verlag, Weinheim, **2006**, *234*, 51—58
- [22] Lu X. M., Gan X. X., *Chin. J. Explos. Propellants*, **2004**, *27*(3), 49—52(卢先明, 甘孝贤. 火炸药学报, **2004**, *27*(3), 49—52)
- [23] Ge Z., Luo Y. J., Guo K., Lv Y., Jiu Y. B., *J. Energ. Mater.*, **2009**, *17*(6), 745—750(葛震, 罗运军, 郭凯, 吕勇, 酒永斌. 含能材料, **2009**, *17*(6), 745—750)
- [24] Gan X. X., Qiu S. J., Lu X. M., Hu Z. B., Zhang Z. G., *Chin. J. Explos. Propellants*, **2003**, *26*(3), 12—15(甘孝贤, 邱少君, 卢先明, 胡中波, 张志刚. 火炸药学报, **2003**, *26*(3), 12—15)
- [25] James N. R., Jayakrishnan A., *J. Appl. Polym. Sci.*, **2003**, *87*(11), 1852—1857
- [26] Schuh K., Prucker O., Rühle J., *Macromol.*, **2008**, *41*(23), 9284—9289
- [27] Zheng H., Ye X., Wang H., Yan L., Bai R., Hu W., *Soft Matter*, **2011**, *7*(8), 3956—3962
- [28] Sumerlin B. S., Tsarevsky N. V., Louche G., Lee R. Y., Matyjaszewski K., *Macromolecules*, **2005**, *38*(18), 7540—7545
- [29] Pan X., Lamson M., Yan J., Matyjaszewski K., *ACS Macro Lett.*, **2015**, *4*(2), 192—196
- [30] Ni B., Wang D., Zhang H., Li P., Niu T., *Macromol. Chem. Phys.*, **2019**, *220*(7), 1800529
- [31] Niu T. F., Jiang J., Li S., Ni B., Liu X., Chen M., *Macromol. Chem. Phys.*, **2017**, *218*(15), 1700169

(Ed.: W, K, M)