

光催化剂载体——羧基氟碳共聚物纤维膜的制备及耐光降解性能研究

范文娟

(攀枝花学院 生物与化学工程学院, 攀枝花 617000)

[摘 要] 以甲基丙烯酸十二氟庚酯(DHFMA)和甲基丙烯酸(MAA)为单体,通过溶液聚合制备出 MAA 含量不同的羧基氟碳共聚物(DHFMA-co-MAA),并通过静电纺丝装置制备了羧基氟碳共聚物纤维膜。研究了 MAA 含量和溶剂对纤维膜形貌的影响,分析了纤维膜的耐光降解性能,结果表明:MAA 含量 25% 的 DHFMA-co-MAA 以 DMF 作为纺丝溶剂,MAA 含量 10% 的 DHFMA-co-MAA 以丁酮+DMF(质量比为 2:8)作为纺丝溶剂,均可以制备出表面平滑、纤维直径较小、形态均一的纤维膜;MAA 含量 10% 的 DHFMA-co-MAA 纤维膜的光稳定性更好,更适合用作光催化剂载体。

[关键词] 氟碳共聚物;静电纺丝;纤维膜;光催化剂载体;耐光降解性能

[中图分类号] TG174.42

[文献标识码] A

[文章编号] 1001-3660(2013)05-0089-04

Preparation of Carboxylic Fluorocarbon Polymer Fiber Film Used as Photocatalyst Carrier and Its Stability under UV Irradiation

FAN Wen-juan

(College of Biology & Chemical Engineering, Panzhihua University, Panzhihua 617000, China)

[Abstract] The carboxylic fluorocarbon copolymer dodecafluoroheptyl methacrylate-co-methacrylic acid (DHFMA-co-MAA) which MAA content was different were synthesized using the dodecafluoroheptyl methacrylate (DHFMA) and methacrylic acid (MAA) as monomer and butanone as solvent by solution polymerization. Carboxylic fluorocarbon copolymer fiber film was prepared by electrospinning experiments. The effect of different MAA content and spinning solvent on morphology of fiber film were studied, and the property of anti-light degradation of fiber film was investigated. The results show that DHFMA-co-MAA which contain 25% MAA using butanone as solvent and DHFMA-co-MAA which contain 10% MAA using mix solvent butanone and DMF(mass ratio 2:8) can both produce fiber film which have smooth surface, small fiber diameter and uniform morphology. UV degradation experiments indicate the stability of 10% MAA content fiber film is better, and is more suitable using as catalyst carrier.

[Key words] fluorocarbon copolymer; electrospinning; fiber film; catalyst carrier; property of anti-light degradation

光催化剂载体一般分为无机载体和有机载体两大类。无机载体主要存在柔韧性比较差、不易加工、负载不稳固、光透率差等问题,而有机聚合物因具有透光性良好、易成膜、柔韧性好、易加工等优点,用作光催化剂载体获得了广泛研究。目前,用于负载光催化剂的聚合物有聚乙烯、聚丙烯、聚苯胺、聚异丙基丙烯酰胺、PAN 等^[1-3]。一般的聚合物载体用于负载光催化剂时,耐光降解能力差。氟碳聚合物由于氟原子半径小,电负性大,电子云沿 C—C 键作螺旋形分布,对 C—C 主链有很好的屏蔽作用,因此具有较好的耐光降解能力,是一种合适的半导体催化剂载体材料^[4]。

氟碳聚合物作为光催化剂载体时,为了增加其比

表面积、辐照范围、柔软性和易加工实用性,通常制备成薄膜。含氟聚合物微孔膜的传统制备方法有相转化法(浸没沉淀、热致相分离、非溶剂致相分离等)、拉伸法、烧结法和辐照法等^[5],但都存在薄膜连续性差、空隙率低和无法制备大面积膜等不足。聚合物高压静电纺丝技术容易连续制备出由直径为几百纳米的纤维组成,且具有高比表面积的多孔无纺纤维膜,用于负载光催化剂时比较稳固,柔韧性好,比表面积大,成为近年研究的热点^[6]。文中通过溶液聚合法,利用甲基丙烯酸十二氟庚酯(DHFMA)和甲基丙烯酸(MAA)单体合成羧基氟碳共聚物,通过静电纺丝技术制备成光催化剂载体纤维膜,并研究了纤维膜的耐光降解性能。

1 实验

1.1 羧基氟碳聚合物纤维膜的制备

称取一定质量比的甲基丙烯酸十二氟庚酯和甲基丙烯酸,加入1%(质量分数)的偶氮二异丁腈,以丁酮作溶剂,在氮气保护下,于70℃水浴中搅拌反应4 h,合成了MAA含量不同的羧基氟碳聚合物 DHFMA-co-MAA。将生成的淡黄色黏稠聚合物用水沉析,取出沉析出的白色固体,放入真空干燥箱中于55℃干燥24 h。

将聚合物 DHFMA-co-MAA 分别溶于丁酮、N,N-二甲基甲酰胺(DMF)、乙酸丁酯或丁酮+DMF等溶剂中,再通过离心,配制成一定浓度的均一、透明的纺丝溶液,利用静电纺丝装置^[7]制备出 DHFMA-co-MAA 纤维膜。

1.2 表征

1) 纤维膜的组成利用美国 PE 公司的 Spectrum-100 傅立叶变换红外光谱仪(FTIR)进行分析。

2) 纤维膜的表面形貌采用 IXUS 510 数码卡片机(Canon)和 JSM-6490LV 扫描电子显微镜(SEM,日本电子技术)进行观察。

3) 纤维膜材料的耐光降解性通过紫外灯照射(长沙科兴)进行分析,紫外灯的主波长为254 nm,功率为15 W。

2 结果与讨论

2.1 纤维膜的组成

图1为 DHFMA-co-MAA 纤维膜的红外光谱图。其中,689 cm^{-1} 和 1247 cm^{-1} 处的峰为—CF₃ 的振动峰,745 cm^{-1} 处为 CF—CF₃ 的伸缩振动峰,1400 cm^{-1} 处为 C—F 的伸缩振动峰,691 cm^{-1} 处为 C—F 的伸缩变形振动峰,可见明显存在 C—F 键;3420 cm^{-1} 处为—OH 的伸缩振动峰,1758 cm^{-1} 处为 C=O 的伸缩振动峰,可见明显存在—COOH 基团。通过红外分析可知,合

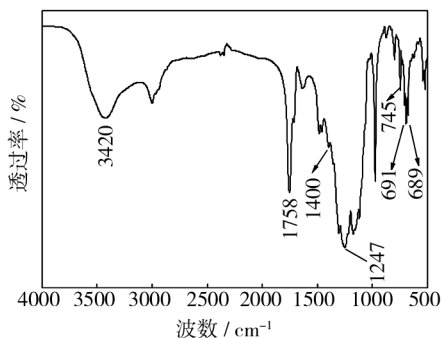


图1 DHFMA-co-MAA 的红外光谱图

Fig. 1 IR spectrum of the DHFMA-co-MAA copolymer

成的共聚物是含羧基的氟碳共聚物。

2.2 酸含量对纤维膜宏观形貌的影响

酸含量不同的 DHFMA-co-MAA 氟碳共聚物,采用静电纺丝技术制备纤维膜时的可纺性见表1。

表1 DHFMA-co-MAA 共聚物可纺性

Tab.1 Spinnability of DHFMA-co-MAA copolymer

MAA 含量/%	溶剂	纺丝液 浓度/%	可纺性
25	DMF	45	平滑纤维膜
10	DMF		珠滴
10	丁酮	32	不平滑网状膜
10	乙酸丁酯	35	较平滑纤维膜
10	DMF+丁酮(质量比8:2)	38	平滑纤维膜
5	DMF	22	珠滴
5	丁酮	27	珠滴
5	乙酸丁酯	29	珠滴
5	DMF+丁酮(质量比8:2)	25	珠滴

注:MAA 含量指共聚物中 MAA 的质量分数(全文同);纺丝液浓度指共聚物质量分数(全文同)。

MAA 含量 25% 的 DHFMA-co-MAA 氟碳共聚物,采用单一的 DMF 溶剂,溶液浓度达 45% 时,可以制备出如图2所示的平滑纤维膜。

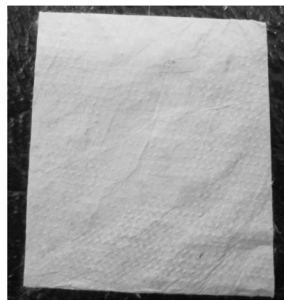


图2 MAA 含量 25% 的纤维膜宏观形貌

Fig. 2 The macro morphology of fiber film containing 25% MAA

对于 MAA 含量 10% 的 DHFMA-co-MAA 氟碳共聚物,由实验可知,丁酮、乙酸丁酯为良溶剂,而 DMF 为不良溶剂。DHFMA-co-MAA 在 DMF 中的溶解机理为直接溶解机理^[8],是通过断裂分子间的氢键作用进行的。随着 MAA 含量的降低,共聚物中的羧酸分子减少,氢键的含量也随之减少,所以当 DMF 作为溶剂时,DHFMA-co-MAA 在其中并不是呈溶解状,而是分散在 DMF 中,呈悬浮液状,其浓度估计达不到可纺的最低缠结浓度^[9-11],故静电纺丝时,纺丝液只形成小液滴,而不分裂成纤维。所以 MAA 含量为 10% 时,选择丁酮、乙酸丁酯、DMF+丁酮作为溶剂进行纺丝研究。由图3可以看出,采用丁酮作为溶剂时,所制备的纤维膜呈不平滑的蜘蛛网状;采用乙酸丁酯作为溶剂时,能制备出小面积呈块状且较平滑的纤维膜;采用 DMF+丁酮作为溶剂时,能制备出大面积连续性较好且表面平

滑的纤维膜。

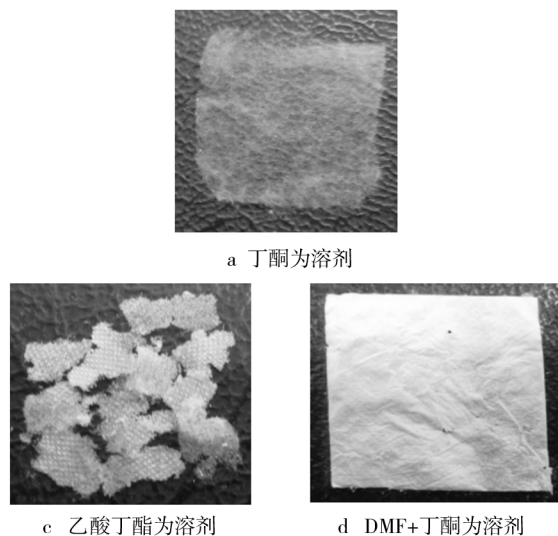


图 3 MAA 含量 10% 的纤维膜宏观形貌

Fig. 3 The macro morphology of fiber film containing 10% MAA

对于 MAA 含量 5% 的 DHFMA-co-MAA 氟碳共聚物,采用 DMF、丁酮、乙酸丁酯、DMF+丁酮作为溶剂,通过静电纺丝都只能得到大珠滴,均不能制备出纤维膜。

2.3 溶剂对纤维膜微观形貌的影响

溶剂的极性、与聚合物的相互作用及沸点高低,都会影响纤维的微观形态和直径^[12]。溶剂极性越大,聚合物分子链越易扩张,制备的纤维直径越小;聚合物分子链与溶剂作用较小时,更容易分散于溶剂中,形成的纤维直径也越小;溶剂沸点越低,挥发性越好,纺丝过程由于溶剂的大量挥发,阻止了细流的进一步分裂,形成的纤维直径就越大,形态粗细也不均一。

对于易静电纺丝的聚合物,一般采用单一的高沸点溶剂进行纺丝。用极性较大、挥发性较小的 DMF 作为 MAA 含量 25% 的 DHFMA-co-MAA 氟碳共聚物的纺丝溶剂时,所得纤维膜的微观形貌如图 4 所示。可见纤维的直径较小,约为 250 nm 左右,且纤维直径分布均一,纤维表面光滑。

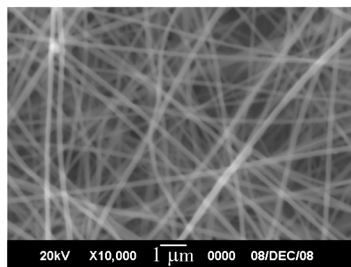


图 4 MAA 含量 25% 的纤维膜微观形貌

Fig. 4 The micro morphology of fiber film containing 25% MAA

对于难纺丝聚合物,一般采用高沸点和低沸点溶剂混合的方式来提高溶液的可纺性。丁酮的沸点和极性较低,DMF 的沸点和极性较高,以二者配比不同的

混合溶剂作为 MAA 含量 10% 的 DHFMA-co-MAA 含氟共聚物的纺丝溶剂,所得纤维膜的 SEM 照片如图 5 所示。当 DMF 和丁酮的质量比为 8 : 2 时,纤维的直径约为 300 nm,粗细分布均一,如图 5a 所示;增大丁酮配比至 5 : 5 时,纤维直径增加为 350 nm 左右,且粗细分布较不均一,如图 5b 所示;继续增大丁酮配比至 2 : 8 时,纤维直径增加为 450 nm 左右,粗细分布不均一,如图 5c 所示。这是因为当采用混合溶剂纺丝时,随着低沸点溶剂丁酮比例的增加,溶液的黏度减小,静电纺丝过程中,溶剂挥发比较快,在喷射细流的外层容易形成浓度极高的聚合物表层,从而阻碍细流的进一步拉伸,造成纤维直径增大。

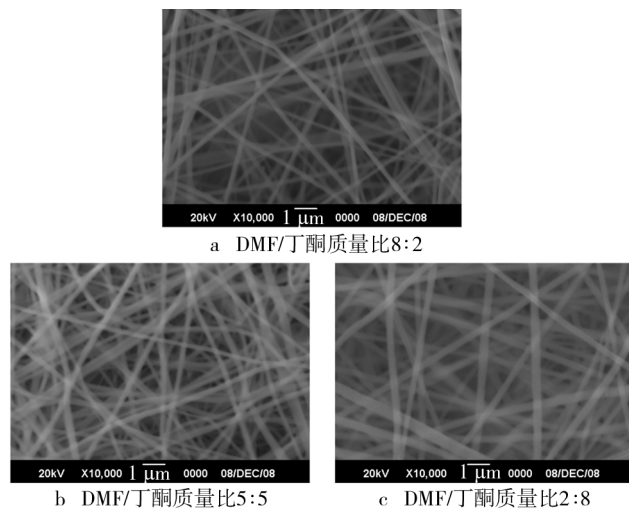


图 5 MAA 含量 10% 的纤维膜宏观形貌

Fig. 5 The micro morphology of fiber film containing 10% MAA

2.4 纤维膜的耐光降解性

根据 2.2 和 2.3 小节中的分析,MAA 含量 25% 的 DHFMA-co-MAA 以 DMF 作为溶剂和 MAA 含量 10% 的 DHFMA-co-MAA 以丁酮+DMF (质量比为 2 : 8) 作为溶剂,所制备的纤维膜宏观和微观性能都较好,可用作光催化剂载体。对这两种纤维膜进行紫外光照射,测定其耐光降解性能。

聚合物在紫外光的辐照下会发生降解,主要原因是该聚合物中含有可降解的缺陷结构——双键、链端基、支化点(叔氢或叔氯原子)、羟基和羧基等^[13]。对于 DHFMA-co-MAA 共聚物而言,酸含量越多,在紫外光辐照下越易发生降解,这是由于聚合物分子链上存在羰基和羟基类发色团所致。在紫外光照下,羟基能以量子效率接近 1 产生自由基,自由基会引发聚合物发生光氧化断链反应;羰基会发生诺里什 I 型和诺里什 II 型断裂,从而引起聚合物断链反应^[14—15]。图 4 显示,使用主波长为 254 nm 的紫外灯辐照纤维膜 672 h,MAA 含量 25% 和 10% 的纤维膜最终质量损失率分别为 0.134% 和 0.095%,并且随着时间延长,质量损失

率减小。对比可知,MAA 含量为 10% 的 DFHMA-co-MAA 共聚物纤维膜耐光降解性能更好,更适合用作光催化剂载体。

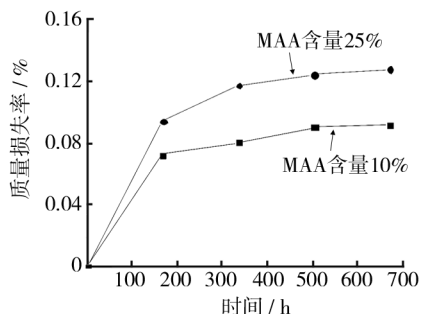


图 6 纤维膜经紫外光辐照后的质量损失率

Fig. 6 The percent of weight losing of fiber film after UV irradiation

3 结论

1) 以甲基丙烯酸和甲基丙烯酸十二氟庚酯为单体,通过溶液聚合,能够制备出含羧基的氟碳共聚物 DFHMA-co-MAA。

2) 对于 MAA 含量 5% 的氟碳共聚物,无论使用何种溶剂,均不能制备出纤维膜。MAA 含量 25% 和 10% 的氟碳共聚物,分别以 DMF 和丁酮+DMF(质量比为 2:8)为溶剂进行静电纺丝,可以制备出表面平滑、纤维直径较小、形态均一的纤维膜。此外,对于 MAA 含量 10% 的氟碳共聚物,配制纺丝液时,所用低沸点溶剂丁酮用量增大,所得纤维的直径呈增加趋势。

3) 在紫外光辐照下,MAA 含量 10% 的 DFHMA-co-MAA 纤维膜的耐紫外光降解性能更优,更适合用作光催化剂载体。

[参 考 文 献]

[1] BAYANDORI MOGHADDAM A, GANJALI M R, DINARVAND R, et al. Electrochemical and Scanning Electron Microscopic Studies of the Influence of Anatase TiO₂ Nanoparticles on the Electropolymerization of Aniline[J]. Mendeleev Communications, 2008, 18(2): 90—91.

[2] FU H K, KUO S W, HUANG C F, et al. Preparation of the Stimuli-responsive ZnS/PNIPAM Hollow Spheres[J]. Polymer, 2009, 50(5): 1246—1250.

[3] JI L W, MEDFORD A J, ZHANG X W. Electrospun Polyacrylonitrile/Zinc Chloride Composite Nanofibers and Their Response to Hydrogen Sulfide [J]. Polymer, 2009, 50(12): 605—612.

[4] HE M M, FAN W J, ZHOU Z F, et al. Preparation of ZnS-AgIn₅S₈/Fluoropolymer Fiber Composites and Its Photocatalytic H₂ Evolution from Splitting of Water under Similar Sunlight Irradiation [J]. Catalysis Communications, 2012, 22: 89—93.

[5] 左丹英,徐又一,曾秋霞,等. 浸没沉淀相转化法制备结晶性聚合物微孔膜的研究进展[J]. 化学通报, 2008, 71(5): 336—343.

[6] FAN W J, ZHOU Z F, XU W B, et al. Preparation of ZnIn₂S₄/Fluoropolymer Fiber Composites and Its Photocatalytic H₂ Evolution from Splitting of Water under Xe Lamp Irradiation [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2010, 35: 6525—6530.

[7] ZHOU Z F, HE D, XU W B, et al. Preparing ZnS Nanoparticles on the Surface of Carboxylic Poly(Vinyl Alcohol) Nanofibers[J]. Materials Letters, 2007, 61(23/24): 4500—4503.

[8] 刘瑞刚. 纤维素/NMMO/H₂O 溶液的制备、溶液性能的研究和 loycell 纤维的试制[D]. 上海: 中国纺织大学, 1998: 16—21.

[9] MCKEE M G, WILKES G L, COLBY R H, et al. Correlations Solution Rheology with Electrospun Fiber Formation of Linear and Branched Polyesters[J]. Macromolecules, 2004, 37(5): 1760—1767.

[10] COLBY R H, FETTERS L J, FUNK W G. Effects of Concentration and Thermodynamic Interaction on the Viscoelastic Properties of Polymer Solutions[J]. Macromolecules, 1999, 24(13): 3872—3883.

[11] KRAUSE W E, BELLOMO E G, COLBY R H. Rheology of Sodium Hyaluronate under Physiological Conditions[J]. Biomacromolecules, 2001, 2(1): 65—69.

[12] 李珍,王军. 静电纺丝可纺性影响因素的研究结果[J]. 合成纤维, 2008(9): 6—11.

[13] 石巍,张军. 聚氯乙烯紫外光稳定性研究进展[J]. 塑料科技, 2007, 35(2): 88—95.

[14] 罗海. 木塑复合材料的光降解与光稳定[J]. 中国塑料, 2011, 25(5): 24—29.

[15] 吴茂英. 塑料降解与稳定化(IV): 光降解与光稳定(上)[J]. 塑料助剂, 2010(6): 51—55.

(上接第 83 页)

[9] PASTORIZA-SANTOS I, KOKTYSH D S, MAMEDOV A, et al. One-pot Synthesis of Ag/TiO₂ Core-shell Nanoparticles and Their Layer-by-layer Assembly [J]. Langmuir, 2000, 16(6): 2731—2735.

[10] KIM Kwan, LEE Hyang Bong, PARK Hyoung Kun, et al. Easy Deposition of Ag onto Polystyrene Beads for Developing Sur-

face-enhanced-Raman-scattering-based Molecular Sensors [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2008, 318: 195—201.

[11] 邵红红,刘贵维,张晨曦. 络合剂对 AZ31D 镁合金化学镀 Ni-P 合金的影响[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2010, 22(2): 1—3.