

羧基氟碳共聚物纤维光催化剂载体的制备与耐光降解*

范文娟 周正发** 徐卫兵 任凤梅 马海红

(合肥工业大学高分子科学与工程系 合肥 230009)

摘 要 通过溶液聚合法合成了聚(丙烯酸六氟丁酯-co-甲基丙烯酸)(P(HFBA-co-MAA))和聚(甲基丙烯酸十二氟庚酯-co-甲基丙烯酸)(P(DFHMA-co-MAA))羧基氟碳共聚物. 静电纺丝实验结果表明,随着 MAA 用量的减少,两种氟碳共聚物的可纺性逐渐变差,相应的纺丝液的浓度也逐渐降低,所用溶剂的极性和沸点呈现降低的趋势;当配制纺丝液所用低沸点溶剂丁酮用量增大时,所得纤维的直径呈增加趋势;P(DFHMA-co-MAA)的可纺性优于 P(HFBA-co-MAA). 采用两步法在 P(DFHMA-co-MAA)共聚物纤维表面制备光催化剂 ZnS, XPS 结果表明锌离子先与共聚物纤维表面的羧酸根离子络合,然后络合的锌离子再与硫源 TAA 反应形成 ZnS. MAA 用量高的共聚物纤维表面形成的 ZnS 量与粒子尺寸较大,MAA 用量为 10 wt% 时,共聚物纤维表面形成了纳米级的 ZnS 粒子,通过紫外降解实验和红外分析表明制备的 ZnS/P(DFHMA-co-MAA)纤维复合物具有很好的耐紫外光降解性能.

关键词 氟碳共聚物, 催化剂载体, 静电纺丝

半导体光催化剂的载体大多为玻璃^[1]、分子筛^[2]、陶瓷^[3]等无机材料,载体不仅有利于催化剂的分散、增加表面积、方便使用,而且载体与半导体之间的相互作用可以提高催化剂的活性. 但是无机载体存在柔韧性差、成型加工困难、光透过性差等不足. 因此用高聚物负载纳米光催化剂,将纳米粒子的高催化效率和聚合物柔韧性和高透过率结合起来,成为国内外研究的热点^[4,5]. 通常的聚合物载体如聚乙烯、聚丙烯腈^[6]等虽可以克服无机载体的缺点,但半导体光催化剂在光照条件下会氧化降解高聚物载体. 而对于含氟聚合物如 PVDF^[7],由于氟原子半径小、电负性大,使电子云沿 C—C 键作螺旋形分布,对 C—C 主链有很好的屏蔽作用,具有较强的耐光降解能力. 负载有半导体光催化剂的氟碳聚合物纤维不仅有利于半导体纳米粒子的分散,而且其所含的官能团和卤原子有利于抑制光催化过程中光生电子-空穴对的复合,提高催化剂的量子效应和稳定性. 本文直接合成了光催化剂载体——含羧基的氟碳聚合物并讨论了其可纺性,以及羧基氟碳共聚物电纺纤维与半导体光催化剂 ZnS 复合物的制备与耐光降解性能. 有关丙烯酸六氟丁酯-甲基丙烯酸和甲基丙烯酸十二氟庚酯-甲基丙烯酸羧基氟碳共聚物的合

成鲜见相关文献报道.

1 实验部分

1.1 主要原料

丙烯酸六氟丁酯(hexafluorobutyl acrylate, HFBA)、甲基丙烯酸十二氟庚酯(dodecafluoroheptyl methacrylate, DFHMA),工业品,雪佳氟硅化学有限公司;甲基丙烯酸(MAA)、醋酸锌($\text{ZnAc}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$)、硫代乙酰胺(TAA)、硝酸(HNO_3)均为分析纯,国药集团上海化学试剂有限公司.

1.2 羧基氟碳共聚物纤维的制备

称取一定质量的丙烯酸六氟丁酯(HFBA)或甲基丙烯酸十二氟庚酯(DFHMA)、甲基丙烯酸(MAA)及单体总质量 1% 的偶氮二异丁腈加入带 N_2 保护和搅拌的三口烧瓶中,丁酮为溶剂,70℃ 反应 4 h. 反应结束后沉析于 10 倍体积的去离子水中,60℃ 真空干燥至恒重. 分别将 P(HFBA-co-MAA)和 P(DFHMA-co-MAA)溶于丁酮等溶剂中配制成一定浓度的纺丝溶液,利用自制静电纺丝装置^[8]制备 P(HFBA-co-MAA)和 P(DFHMA-co-MAA)电纺纤维.

* 2009-07-02 收稿,2009-09-22 修稿;国家自然科学基金(基金号 20776034)和教育部博士点基金(基金号 20070359036)资助项目;

** 通讯联系人, E-mail: zhengfazhou@sohu.com

1.3 ZnS/氟碳共聚物纤维复合物制备

将氟碳聚合物电纺纤维浸到 0.1 mol/L 的醋酸锌水溶液中, 24 h 后取出, 用去离子水漂洗 3 次; 放入 pH 为 1.5 的 0.1 mol/L 硫代乙酰胺水溶液中, 在 N₂ 保护下 70℃ 反应 2 h, 取出并用去离子水漂洗 3 次, 60℃ 真空干燥。

1.4 表征

电纺纤维和复合物的形貌采用扫描电子显微镜 (SEM, JSM-6490LV, 日本电子技术) 与场发射扫描电镜 (SEM, JSM-6700F, 日本电子) 观察; 纤维的表面成分采用电子能谱仪 (XPS, ESCAIBMK2, 英国) 进行分析; 材料的耐光降解性使用主波长为 254 nm 的紫外灯 (功率 15 W, 长沙科兴) 及傅立叶变换红外光谱仪 (FTIR, Spectrum-100, 美国 PE 公司) 进行分析。

2 结果与讨论

2.1 MAA 用量对氟碳共聚物可纺性的影响

Shenoy^[9]对溶液可纺性划分为 5 种情况, 一是产生静电喷射, 只收集到珠滴; 二是收集到珠滴和少量初始纤维段; 三是得到有串珠的纤维; 四是得到直径较均一的没有串珠的纤维; 五是得到球状的纤维或大珠滴。其中第一、二、五种情况为不

可纺, 另两种为可纺。静电纺丝过程中影响聚合物可纺性以及纤维形貌的主要因素有, 纺丝液浓度、纺丝电压、纺丝距离等, 其中纺丝液浓度对可纺性影响最大, 纺丝液浓度太低^[10~12], 聚合物溶液链的缠结不充分, 导致射流分裂不稳定, 纺丝液易以滴状喷射, 所得纤维带有珠串缺陷, 直径不均一, 纤维易发生粘连。纺丝液浓度过高时, 黏度过大, 纺丝液流动困难, 阻碍纺丝进行。MAA 用量对 P(HFBA-co-MAA)、P(DFHMA-co-MAA) 共聚物可纺性的影响见表 1。随着 MAA 用量的减少, 两种氟碳共聚物的可纺性逐渐变差, 而且相应的纺丝液的浓度也逐渐降低, 所用溶剂的极性和沸点呈现降低的趋势。当 MAA 含量为 25 wt% 时, P(HFBA-co-MAA) 与 P(DFHMA-co-MAA) 可以纺出直径均一没有珠串的纤维; 当 MAA 含量为 10 wt% 时, P(HFBA-co-MAA) 共聚物纺出的纤维发生聚并, 而 P(DFHMA-co-MAA) 共聚物仍可以纺出均匀的纤维; 当 MAA 含量为 5 wt% 时, P(HFBA-co-MAA) 与 P(DFHMA-co-MAA) 均只能得到大液滴, 而不能得到纤维。总的来说, P(DFHMA-co-MAA) 共聚物的可纺性优于 P(HFBA-co-MAA) 共聚物。

Table 1 The effect of the amount of MAA in feed on spinnability of fluorocarbon copolymer

Type of copolymer	Amount of MAA (wt%)	Solvent	Concentration of copolymer (wt%)	Spinning results
P(HFBA-co-MAA)	25	DMF: 2-Butanone(5:5)	40	Smooth fibers
	10	2-Butanone	35	Coalesced fibers
	5	Dichloromethane	30	Beads
P(DFHMA-co-MAA)	25	DMF	45	Smooth fibers
	10	DMF: 2-Butanone(8:2)	43	Smooth fibers
	10	DMF: 2-Butanone(5:5)	38.5	Fibers with little bead
	10	2-Butanone	32	Beaded fibers
	5	2-Butanone	27	Beads

2.2 氟碳共聚物纤维的形貌

不同 MAA 用量的 P(HFBA-co-MAA)、P(DFHMA-co-MAA) 共聚物纤维的 SEM 照片如图 1 所示。对于 P(HFBA-co-MAA), 当 MAA 用量为 25 wt% 时可以得到均匀的纤维 (图 1a), 但是当 MAA 用量为 10 wt% 时, 虽然也能通过静电纺丝纺出纤维, 但纤维很快发生聚并, 如图 1(b)。这可能是由于 HFBA 单体带有柔韧性的侧链, 故 HFBA 均聚物的玻璃化转变温度低, 随着 MAA 用量的减少, P(HFBA-co-MAA) 的玻璃化转变温度

降低, 导致纺出的纤维在室温下发生粘连。对于 P(DFHMA-co-MAA), MAA 用量为 25 wt%、10 wt% 时都可以得到均匀的纤维 (图 1c, 1d)。这可能是由于 DFHMA 单体所带的侧链长, 其链段在纺丝过程中受电场力拉伸而高度取向, 促进了链段的结晶^[13], 使得 P(HFBA-co-MAA) 即使在 MAA 用量较少时, 纺出的纤维在室温下也不发生粘连。对于 MAA 含量为 10 wt% 的 P(DFHMA-co-MAA), 实验中观察到的另一个现象是随着配制纺丝液所用低沸点溶剂丁酮用量的增大, 所得纤

维的直径呈增加趋势.这是因为丁酮的沸点低,静电纺丝过程中挥发性比较快,在喷射细流的外层

容易形成浓度高的聚合物表层,从而阻碍细流的进一步分裂、拉伸,因此纤维直径比较大.

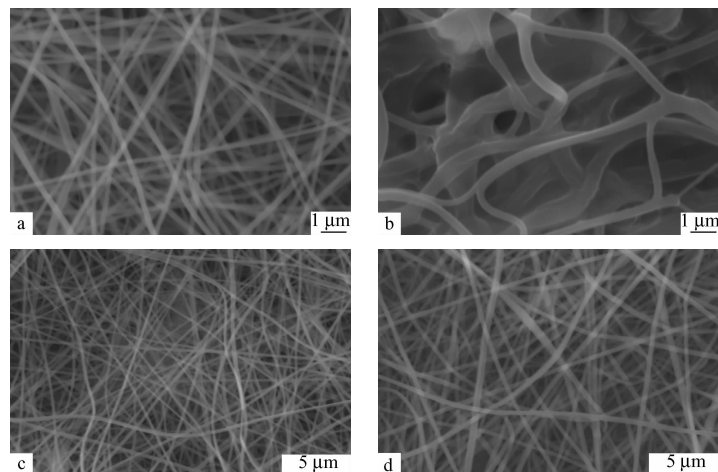


Fig. 1 SEM images of P(HFBA-co-MAA) and P(DFHMA-co-MAA) fibers

a) P(HFBA-co-MAA) (25 wt% MAA, 40 wt% in DMF: 2-butanone = 5:5); b) P(HFBA-co-MAA) (10 wt% MAA, 35 wt% in 2-butanone); c) P(DFHMA-co-MAA) (25 wt% MAA, 45 wt% in DMF); d) P(DFHMA-co-MAA) (10 wt% MAA, 43 wt% in DMF: 2-butanone = 8:2)

2.3 ZnS/P(DFHMA-co-MAA) 纤维复合物的耐光降解性

从 2.1 节的分析可以看出 P(DFHMA-co-MAA) 共聚物的静电纺丝性能较好,以 P(DFHMA-co-MAA) 共聚物纤维为载体,在其表面负载光催化剂 ZnS 粒子,实验结果如图 2 所示. MAA 用量为 25 wt% 的共聚物纤维表面形成的 ZnS 量与粒子尺寸明显大于 MAA 用量为 10 wt% 的共聚物纤维. 图 3(a)、图 3(b) 分别为 Zn^{2+} 与氟碳聚合物纤维络合物和 ZnS/氟碳聚合物纤维复合物的 XPS 图谱. 图 3(a) 可以观察到 1022.5 eV 处的 $\text{Zn}2\text{p}_{3/2}$ 的峰,证明了氟碳聚合物中锌离子的存在,而且表明锌是与氧结合的^[14]. 图 3(b) 中可以观察到 $\text{Zn}2\text{p}_{3/2}$ 、 $\text{S}2\text{p}$ 的结合能分别为 1021.7、161.46 eV,这与硫化锌纳米晶的数据一致^[15]. 可以证实 ZnS 颗粒的形成是由两步反应完成的,先是锌离子与共聚物纤维表面的羧酸根离子络合,然后络合的锌离子再与硫源反应形成 ZnS. 因此,酸含量高的共聚物纤维表面形成的 ZnS 量大而且粒子尺寸大. 由图 2(b) 可见,MAA 用量为 10 wt% 时,共聚物纤维表面形成了纳米级的 ZnS 粒子.

将 MAA 含量不同的 ZnS/P(DFHMA-co-MAA) 纤维复合物在紫外光照下测定其耐光降解性. 聚合物在紫外光照下,会发生降解的主要原因

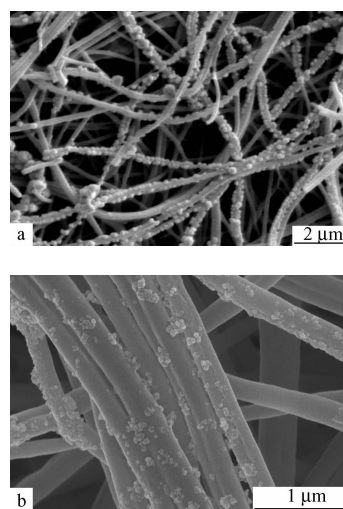


Fig. 2 SEM images of ZnS/P(DFHMA-co-MAA) fiber composites

a) 25 wt% MAA; b) 10 wt% MAA

是该聚合物中含有可降解的缺陷结构^[16],双键、链端基、支化点、含氧官能团等,立构规整度对光降解也有一定的影响. P(DFHMA-co-MAA) 共聚物的光降解历程可能是,首先紫外光激发其链段中的羰基生成自由基^[17],然后再由羰基生成的自由基引起 P(DFHMA-co-MAA) 链段的光氧化断链反应. 2 种 ZnS/P(DFHMA-co-MAA) 纤维复合物的质量损失率随时间的变化关系如图 4 所示,在相同条件下,MAA 含量低的 P(DFHMA-co-MAA)

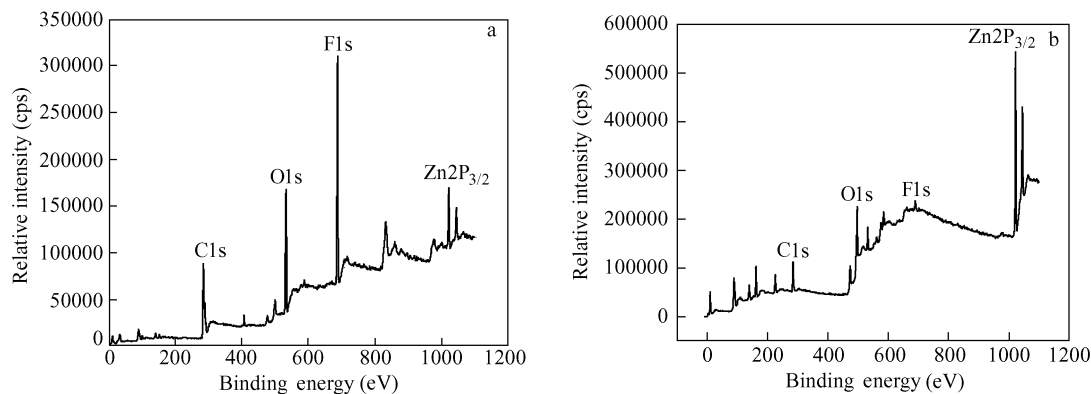


Fig. 3 The XPS survey spectrum of (a) Zn^{2+} /fluoropolymer fiber composites and (b) ZnS/fluoropolymer composites

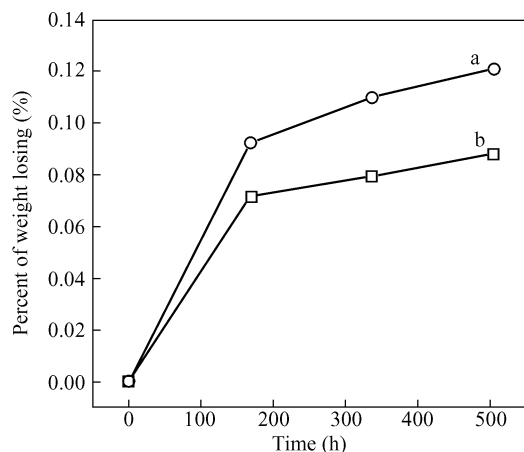


Fig. 4 Percent of weight losing of ZnS/P(DFHMA-co-MAA) fiber composites under UV irradiation

a) 25 wt% MAA; b) 10 wt% MAA

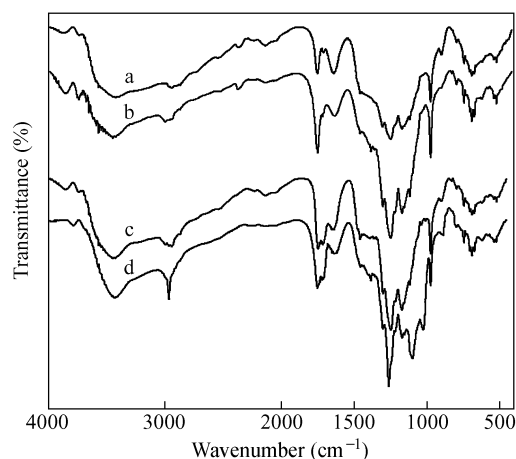


Fig. 5 FTIR of ZnS/P(DFHMA-co-MAA) fiber composites

a), b) Before and after UV irradiation of 10 wt% MAA of ZnS/P(DFHMA-co-MAA) fiber composites; c), d) Before and after UV irradiation of 25 wt% MAA of ZnS/P(DFHMA-co-MAA) fiber composites.

共聚物纤维所制备的复合物的质量损失率相对较低. 但总的来说, 所合成的 ZnS/P(DFHMA-co-MAA) 纤维复合物的耐紫外光降解性能很好, 紫外光照 504 h, MAA 含量为 25 wt% 和 10 wt% 的共聚物所制备的 ZnS/P(DFHMA-co-MAA) 纤维复合物的质量损失率分别为 0.121% 和 0.088%. 图 5 为 MAA 含量不同的 ZnS/P(DFHMA-co-MAA) 纤维复合物紫外光照 504 h 前后的红外对比图, 从图中可以看出光照前后, 红外谱图基本没有发生变化, 说明 P(DFHMA-co-MAA) 纤维复合物在紫外光照下比较稳定, 是良好的光催化剂载体.

3 结论

(1) P(DFHMA-co-MAA) 共聚物的静电纺丝性能优于 P(HFBA-co-MAA) 共聚物, 配制纺丝液时随所用低沸点溶剂丁酮用量的增大, 所得纤维的直径呈增加趋势; (2) MAA 用量高的 P(DFHMA-co-MAA) 共聚物纤维表面形成的 ZnS 量与粒子尺寸较大, MAA 用量为 10 wt% 时, 共聚物纤维表面形成了纳米级的 ZnS 粒子. 制备的 ZnS/P(DFHMA-co-MAA) 纤维复合物具有很好的耐紫外光降解性能.

REFERENCES

- 1 Shanguan W F, Yoshida A, Chen M X. Sol Energy Mater Sol Cells, 2003, 80(4): 433 ~ 441
- 2 Guan G Q, Kida T, Kusakabe K, Kimura K, Abe E, Yoshida A. Appl Catal A, 2005, 295(1): 71 ~ 78
- 3 Juan A, Melero, Grieken R, Morales G. Chem Rev, 2006, 106(9): 3790 ~ 3812
- 4 Zhang M, Drechsler M, Muller A H E. Chem Mater, 2004, 16(3): 537 ~ 543
- 5 Stasiak M, Roben C, Rosenberger N, Schleth F, Studer A, Greiner A, Wendorff J H. Polymer, 2007, 48(18): 5208 ~ 5218
- 6 Feng Yan (封燕), Zhou Zhengfa (周正发), Xu Weibing (徐卫兵), He Dian (何典), Huang Guoqing (黄国庆). Chinese Journal of Luminescence (发光学报), 2007, 28(5): 760 ~ 763
- 7 He T S, Zhou Z F, Xu W B, Ren F M, Ma H H, Wang J. Polymer, 2009, 50(13): 3031 ~ 3036
- 8 Zhou Z F, He D, Xu W B, Ren F M, Qian Y T. Mater Lett, 2007, 61(23-24): 4500 ~ 4503
- 9 Shenoy S L, Bates W D, Frisch H L, Wnek G E. Polymer, 2005, 46(10): 3372 ~ 3384
- 10 Doshi J, Reneker D H. Journal of Electrostatics, 1995, 35(2): 151 ~ 160
- 11 Deitzel J M, Kleinmeyer J, Harris D, Beck Tan N C. Polymer, 2001, 42(1): 261 ~ 272
- 12 Kenawy E R, Layman J M, Watkins J R, Bowlin G L, Matthews J A, Simpson D G, Wnek G E. Biomaterials, 2003, 24(6): 907 ~ 913
- 13 Fang Zhuangxi (方壮熙), Zhang Lu (张璐), Han Tao (韩涛), Hu Ping (胡平). Acta Polymerica Sinica (高分子学报), 2004, (4): 500 ~ 505
- 14 Zhou Z F, He D, Xu W B, Ren F M, Qian Y T. Int J Electrospun Nanofibers Appl, 2007, 1(2): 153 ~ 159
- 15 Zhang Y C, Wang G Y, Hu X Y, Shi Q F, Qiao T, Yang Y. J Cryst Growth, 2005, 284(3 ~ 4): 554 ~ 560
- 16 Sabaa M W, Oraby E H, Abdel Naby A S, Mohamed R R. Eur Polym J, 2005, 41(11): 2530 ~ 2543
- 17 Bei Jianzhong (贝建中), He Weisong (何维松), Hu Xingzhou (胡兴州), Wang Shenguo (王身国). Acta Polymerica Sinica (高分子学报), 1999, (5): 627 ~ 630

PREPARATION OF CARBOXYLIC FLUOROCARBON POLYMER FIBERS USED AS PHOTOCATALYST CARRIER

FAN Wenjuan, ZHOU Zhengfa, XU Weibing, REN Fengmei, MA Haihong

(Department of Polymer Science and Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230009)

Abstract The carboxylic fluorocarbon polymer poly(hexafluorobutyl acrylate-co-methacrylic acid) (P(HFBA-co-MAA)) and poly(dodecafluoroheptyl methacrylate-co-methacrylic acid) (P(DFHMA-co-MAA)) were prepared by solution polymerization. The electrospinning experiments showed that when the amount of MMA in copolymers decreased the spinnability of P(DFHMA-co-MAA) and P(HFBA-co-MAA) copolymers became worse, at the same time the concentration of two copolymers solution decreased, and the polarity and boiling point of solvent gradually reduced; the diameter of fibers enlarged with increasing the amount of butanone in the spinning solvent; the spinnability of P(DFHMA-co-MAA) was better than that of P(HFBA-co-MAA). Using P(DFHMA-co-MAA) fibers as carrier, photocatalyst ZnS were prepared on the surface of fibers by a two-step method. The XPS results showed that Zn^{2+} were introduced onto the surface of fibers by coordinating with the carboxyl of fluoropolymer first, then coordinated Zn^{2+} reacted with S^{2-} provided by thioacetamide to form ZnS. The amount and particle size of ZnS increased with increasing the proportion of MAA in the copolymer. Nano dimension ZnS particles could be obtained when the proportion of MAA in the copolymer was 10 wt%. The photodegradation and FTIR analysis showed that the as prepared ZnS/P(DFHMA-co-MAA) fiber composites had good stability under UV irradiation.

Keywords Fluoropolymer, Catalyst carrier, Electrospinning