

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2020.03.022

利用碳量子点制备紫外线屏蔽 PVDF 复合薄膜

董莉¹, 李向阳¹, 杨宇明²

(1. 中国电子科技集团公司第三十八研究所, 合肥 230088; 2. 中国科学院长春应用化学研究所, 长春 130022)

摘要: 提供了一种制备紫外线屏蔽聚偏氟乙烯 (PVDF) 薄膜的简单、有效的方法。首先通过水热法制备有着很好紫外线吸收性能的碳量子点 (CQDs), 然后将碱溶液处理过的 PVDF 膜浸于 CQDs / 聚乙烯醇 (PVAL) 混合溶液中, 在 PVDF 膜表面形成紫外线屏蔽层。通过傅里叶变换红外光谱仪、X 射线光电子能谱分析、X 射线衍射、透射电镜和紫外-可见分光光度计对 CQDs 颗粒的结构、形貌和光学性能进行表征, 表征了制备的 PVDF-OH@CQDs / PVAL 复合薄膜的稳定性及紫外线屏蔽功能。结果表明, 制得的直径约 18 nm 的 CQDs 纳米粒子可以在溶液中很好地分散; CQDs 有很高的吸光度, 制备的 PVDF-OH@CQDs / PVAL 复合膜可以完全屏蔽紫外光。

关键词: 碳量子点; 紫外线屏蔽; 聚偏氟乙烯; 复合薄膜

中图分类号: TQ325.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2020)03-0125-05

Preparation of UV Shielding PVDF Composite Films Using Carbon Quantum Dots

Dong Li¹, Li Xiangyang¹, Yang Yuming²

(1. No.38 Research Institute of CETC, Hefei 230088, China;

2. Changchun Institute of Applied Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130022, China)

Abstract : A simple and effective approach to fabricating the polyvinylidene fluoride (PVDF) film with excellent UV shielding performance was presented. Carbon quantum dots (CQDs) with highly UV absorbing property were made via the hydrothermal reaction and were then added into polyvinyl alcohol (PVAL) solution. The PVDF membrane pre-treated with alkaline solution was immersed into the prepared CQDs / PVAL solution to coat an UV shielding layer on the film surface. A series of instruments such as Fourier transform infrared spectroscopy, X-ray photoelectron spectrometer, X-ray diffraction, transmission electron microscopy and UV-visible spectrophotometer were applied to study the structure, morphology as well as optical performance of CQDs particles. The stability and UV shielding performance of the obtained PVDF-OH@CQDs / PVAL composite film were further investigated. The results showed that the CQDs particles with the diameter of 18 nm could be well dispersed in solution. Additionally, the CQDs had fairly high UV absorbance and the PVDF-OH@CQDs / PVAL composite film could shield the UV light completely.

Keywords : carbon quantum dots ; UV absorbing ; polyvinylidene fluoride ; composite film

囊体材料作为浮空器的主体结构材料, 一般由耐候层、粘结层、阻隔层、承重层、焊接层组成。由于浮空器要长期在低密度、低温、高紫外线辐照等严酷环境下运行, 因此要求囊体材料必须具备抗辐射、耐环境、强度高、密度小、氦气渗透低等特点^[1-2]。囊体材料耐候层一般是采用喷涂或层压的方法将耐候材料紧附在外表面, 其中耐候材料多以聚氟乙烯或聚偏氟乙烯 (PVDF) 为原料。

PVDF 是一种可以分为 α , β , γ , δ , ϵ 五种晶型的半结晶型高分子, 其结晶度介于 35%~70%, 熔点约为 160℃, 容易在 *N*-甲基吡咯烷酮、*N*, *N*-二甲基甲酰胺等多种强极性溶剂中溶解。PVDF 具有优异的耐化学品性、耐候性、力学性能、加工性等性能^[3], 因而在水处理、电能存储、复合膜、燃料电池、气体分离等领域广泛应用^[4-9], 并且共混、辐照接枝、表面沉积、3D 打印等多种方法可用于 PVDF 改

基金项目: 国防科工局重大专项项目

通讯作者: 董莉, 博士, 工程师, 主要从事浮空器的结构工艺设计, 浮空器囊体材料的研究及工程应用 E-mail: donglidaisy@163.com

收稿日期: 2020-01-04

引用格式: 董莉, 李向阳, 杨宇明. 利用碳量子点制备紫外线屏蔽 PVDF 复合薄膜 [J]. 工程塑料应用, 2020, 48(3):125-129.

Dong Li, Li Xiangyang, Yang Yuming. Preparation of UV shielding PVDF composite films using carbon quantum dots[J]. Engineering Plastics Application, 2020, 48(3):125-129.

性或加工^[10-14]。其中,提高纯 PVDF 薄膜的紫外线屏蔽能力并将其用于多层复合材料的耐候层具有重要的研究意义^[15-16]。

碳量子点 (CQDs) 是一种可以通过多种方法制备的碳纳米材料,近年来由于其光致发光、低毒、生物相容、易于制备等特性引起了广泛关注^[17-19]。利用 CQDs 粒子宽的紫外线吸收范围及高的吸光度可以将其应用于紫外线屏蔽材料的制备^[20-21]。

笔者通过水热法制备具有紫外线吸收功能的 CQDs 纳米颗粒,然后将其加入聚乙烯醇 (PVAL) 溶液中得到 CQDs/PVAL 混合溶液,将碱处理后的 PVDF 薄膜浸入混合溶液,在 PVDF 膜表面形成 CQDs/PVAL 膜,最终制备具有紫外线屏蔽功能的 PVDF-OH@CQDs/PVAL 复合膜。对 CQDs 颗粒的化学结构、形貌和光学性能进行了表征,探究了复合薄膜的紫外线屏蔽功能及稳定性。

1 实验部分

1.1 原材料

PVDF: Solef 6010, Solvay 特种聚合物有限公司;

无水柠檬酸 (CA)、聚乙烯亚胺 (PEI): 分析纯,阿拉丁试剂公司;

二甲基乙酰胺 (DMAc): 分析纯,西陇化工股份有限公司;

罗丹明 B(Rh B): 分析纯,西格玛奥德里奇公司;

戊二醛 (GA): 50% 水溶液,分析纯,阿拉丁试剂公司;

盐酸: 纯度为 36%~38%,分析纯,北京化工厂;

氢氧化钾、高锰酸钾、无水乙醇: 分析纯,北京化工厂。

1.2 仪器及设备

傅里叶变换红外光谱 (FTIR) 仪: Vertex 70 型,德国 Bruker 公司;

广角 X 射线衍射 (WAXD) 仪: D8 Advance 型,德国 Bruker 公司;

X 射线光电电子能谱 (XPS) 仪: ESCALAB 250 型,美国 Thermo Fisher Scientific 公司;

紫外-可见分光光度计: UV 3600 型,日本岛津公司;

高分辨透射电子显微镜 (HRTEM): JEM-2010 型,日本 JEM 公司;

紫外老化试验箱: GT-7035-UB 型,高铁检测

仪器有限公司。

1.3 CQDs 的制备

将 2 g CA 和 1 g PEI 溶于 20 mL 蒸馏水,搅拌均匀后转移至 50 mL 反应釜中在 180℃ 烘箱中反应 4 h。待溶液冷却后进行透析,得到 CQDs 溶液,旋蒸、冷冻干燥得到 0.62 g CQDs 固体。

1.4 复合膜的制备

通过碱溶液处理的方法提高 PVDF 薄膜的亲水性,具体实验条件参照文献 [22]。碱处理后的薄膜标记为 PVDF-OH。

将 0.5 g CQDs 和 2 g PVAL 溶解于 100 mL 蒸馏水中,然后加入 11.11 g 交联剂 GA 溶液、0.1 mL 催化剂浓盐酸,得到 CQDs/PVAL 混合溶液。将 PVDF-OH 薄膜浸入混合溶液 (温度为 40℃) 中 1 h,在薄膜表面交联形成 CQDs/PVAL 层。最终,将薄膜取出干燥后得到 PVDF-OH@CQDs/PVAL 复合膜。

1.5 测试与表征

FTIR 分析: 波数范围 4000~600 cm⁻¹,分辨率 2 cm⁻¹。

XPS 分析: 激发源为 AlK α X 射线, $h\nu=1486.6$ eV。

XRD 分析: 波长为 0.154 nm, Cu 靶,测试角度为 5°~80°。

TEM 分析: 透加速电压 100 kV。

吸光度测试: 采用紫外分光光度计测试,积分球内径为 60 mm,扫描范围 200~800 nm,扫描间隔 1 nm。

2 结果与讨论

2.1 CQDs 的化学结构表征

图 1 为 CQDs 的 FTIR 谱图。从图 1 可以看出,3420 cm⁻¹ 处的峰归属于—OH 的伸缩振动; 2953 cm⁻¹ 和 2848 cm⁻¹ 处的峰归属于 C—H 键的伸缩振动; 1708 cm⁻¹ 和 1658 cm⁻¹ 处为 C=O

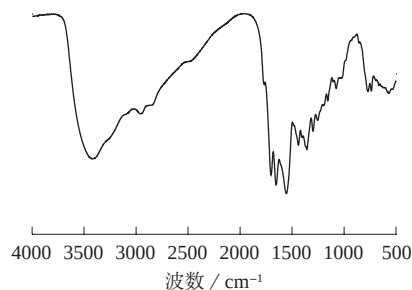


图 1 CQDs 的 FTIR 谱图

基团的振动峰。此外,图中在 1557 cm^{-1} 处和 1150 cm^{-1} 处分别有明显的 N—H 弯曲振动峰和 C—N 键伸缩振动峰。因此,在 CQDs 颗粒的表面有很多活性基团, CQDs 之间可以形成氢键。

图 2 为 CQDs 的 XRD 谱图,位于 22.2° 的衍射宽峰归属于碳原子的无规排列。

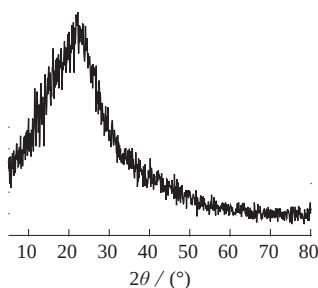


图 2 CQDs 的 XRD 谱图

CQDs 的 XPS 全谱及分峰拟合见图 3、图 4。由图 3 可知, CQDs 在结合能 285, 400, 532 eV 位

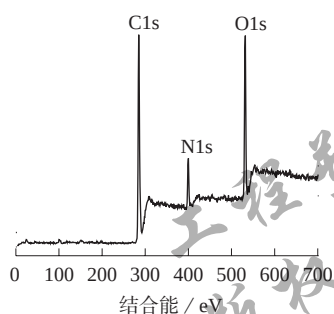
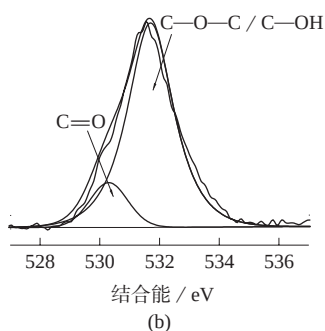
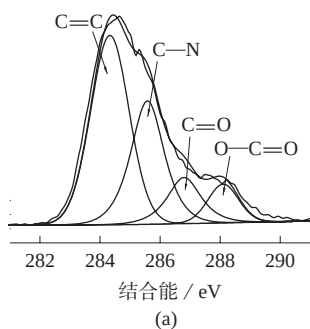


图 3 CQDs 的 XPS 广谱



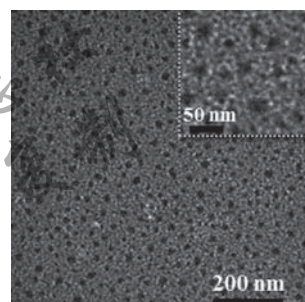
a—C1s 分峰拟合; b—O1s 分峰拟合

图 4 CQDs 的 C1s 和 O1s 分峰拟合 XPS 谱图

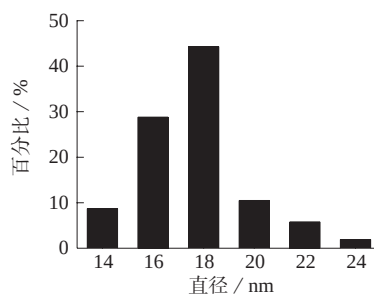
置的峰分别对应 C1s, N1s 和 O1s。由图 4 可知,可以将高分辨的 C1s 峰拟合成结合能在 284.4, 285.6, 286.8, 288.1 eV 的四个峰,分别对应 C=C, C—N, C=O 和 O—C=O。此外, O1s 可以拟合成分别与 C=O 和 C—O 相对应的结合能为 530.2 eV 和 531.7 eV 的两个峰。

2.2 CQDs 形貌表征

将 CQDs 分散于水溶液中,然后滴在铜网上干燥。通过 TEM 对制备的 CQDs 粒子形貌进行表征,结果见图 5a。从图中可以明显看出,纳米粒子很好地分散在水溶液中,没有明显的堆积。为了进一步表征纳米粒子尺寸,对大约 100 个颗粒进行分析,粒子的尺寸分布见图 5b。结果表明,制备的 CQDs 纳米颗粒的平均尺寸约为 18 nm。



(a)



(b)

a—TEM 照片; b—尺寸分布

图 5 CQDs 的 TEM 照片和颗粒尺寸分布

2.3 CQDs 吸光度测试

浓度为 0.053 g/L 的 CQDs 溶液的吸光度谱图见图 6。

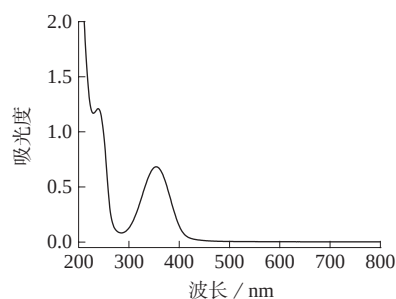


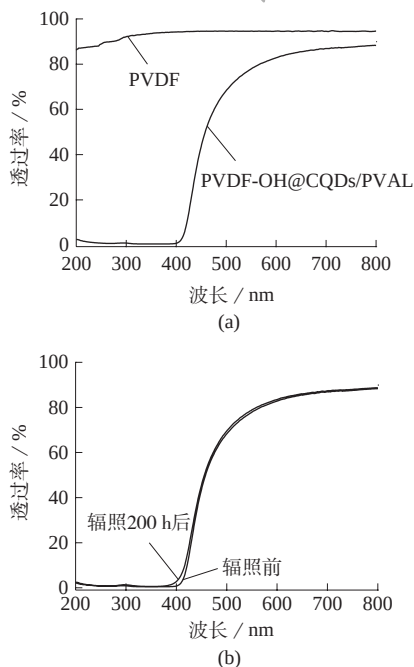
图 6 CQDs 的紫外-可见光区吸光度

从图6可以看出,CQDs在整个紫外光区域内(200~400 nm)有较高的吸光度,在244 nm和350 nm处有明显的峰,但在可见光区的吸光度几乎为零。测试结果证明,CQDs纳米颗粒具有很好的紫外线吸收功能,可以应用于紫外线屏蔽材料的制备。

2.4 PVDF-OH@CQDs/PVAL复合薄膜紫外线屏蔽功能

纯PVDF薄膜及PVDF-OH@CQDs/PVAL复合膜的紫外-可见光区透过率曲线见图7a。图中显示未经处理的PVDF膜在紫外光和可见光区范围内有很高的透过率,证明纯PVDF膜没有紫外线屏蔽功能。然而,表面交联了CQDs/PVAL层的改性薄膜的透过率有明显下降。PVDF-OH@CQDs/PVAL膜在200~400 nm范围内的透过率小于1%,在800 nm处的透过率比纯PVDF膜仅减少12%。因此,制备的复合膜具有很好的紫外线屏蔽功能,并且薄膜在可见光区有很高的透过率。

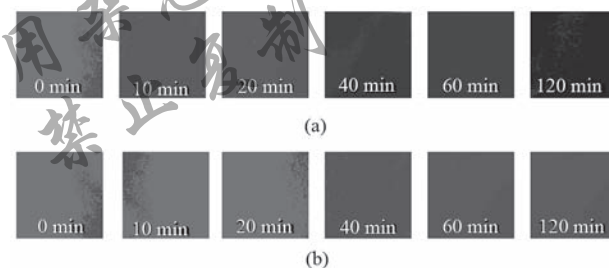
将PVDF-OH@CQDs/PVAL薄膜置于紫外光范围在280~400 nm的老化箱内进一步表征其稳定性。紫外辐照200 h前后薄膜的透过率谱图见图7b。图中显示薄膜老化前后透过率几乎没有变化,证明制备的PVDF-OH@CQDs/PVAL薄膜可以稳定保持其紫外线屏蔽功能。



a—不同薄膜的透过率;b—改性薄膜老化前后的透过率
图7 PVDF膜及复合膜的紫外-可见光区透过率谱图

2.5 紫外线屏蔽测试

参照文献[23]报道,对PVDF-OH@CQDs/PVAL薄膜的紫外线屏蔽功能进行实际测试。制备掺杂Rh B的聚氨酯(Rh B-PUR)膜,并在膜表面分别覆盖纯PVDF膜和PVDF-OH@CQDs/PVAL复合膜,经过不同时间的紫外光辐照(45 W)后将RhB-PUR膜取出,通过拍照记录表征Rh-B在紫外光辐照下的降解,如图8所示。纯PVDF膜和改性膜保护的PUR膜颜色明显不同。纯PVDF膜保护的Rh B经过40 min的辐照后颜色变深,辐照时间增加至120 min后,颜色变化更加明显。然而,PVDF-OH@CQDs/PVAL膜保护的Rh B即使经过长时间的辐照,颜色仍然和最初的相同。因此,该实验可以证明,制备的PVDF-OH@CQDs/PVAL薄膜可以有效地屏蔽紫外光,薄膜可以被用于紫外线屏蔽材料。



a—表面覆盖纯PVDF膜;b—表面覆盖复合膜膜

图8 表面覆盖纯PVDF膜和复合膜的Rh B-PUR膜经过不同时间紫外光辐照后的照片

3 结论

通过水热法制备高紫外线吸光度的CQDs纳米粒子,然后在羟基化PVDF膜表面交联CQDs/PVAL层,最终得到PVDF-OH@CQDs/PVAL复合薄膜。紫外-可见光透过率测试结果显示,制备的改性薄膜在整个紫外光区的透过率均小于1%,并且在可见光区仍然有高透过率。此外,改性膜经过长时间的紫外辐照仍然可以保持其优异的紫外线屏蔽功能。

参考文献

- [1] 费川,王梓桥,周秀燕,等.近空间飞艇蒙皮复合材料研究进展[J].纤维复合纤维,2016(3):24-26.
Fei Chuan, Wang Ziqiao, Zhou Xiuyan, et al. Research status of near space airship envelop materials[J]. Fiber Composites, 2016 (3):24-26.
- [2] 田越,肖尚明.平流层飞艇囊体材料的发展现状及关键技术[J].合成纤维,2013(4):11-15.
Tian Yue, Xiao Shangming. The development and key technology

- of stratospheric airship envelop material[J]. *Synthetic Fiber in China*, 2013(4):11–15.
- [3] Ji Jing, Liu Fu, Hashim N A, et al. Poly(vinylidene fluoride) (PVDF) membranes for fluid separation[J]. *Reactive and Functional Polymers*, 2015, 86:134–153.
- [4] Kang Guodong, Cao Yiming. Application and modification of poly(vinylidene fluoride) (PVDF) membranes——A review[J]. *Journal of Membrane Science*, 2014, 463:145–165.
- [5] Aqeel S M, Huang Zhongyuan, Walton J, et al. Polyvinylidene fluoride (PVDF) / polyacrylonitrile (PAN) / carbon nanotube nanocomposites for energy storage and conversion[J]. *Advanced Composite Hybrid Material*, 2018(1):185–192.
- [6] Choi M, Murillo G, Hwang S, et al. Mechanical and electrical characterization of PVDF–ZnO hybrid structure for application to nanogenerator[J]. *Nano Energy*, 2017, 33:462–468.
- [7] Wang Yicheng, Peng Jing, Li Jiuqiang, et al. PVDF based ion exchange membrane prepared by radiation grafting of ethyl styrenesulfonate and sequent hydrolysis[J]. *Radiation Physics and Chemistry*, 2017, 130:252–258.
- [8] Li Chen, Wang Lei, Wang Xudong, et al. Synthesis of PVDF-g-PSSA proton exchange membrane by ozone-induced graft copolymerization and its application in microbial fuel cells[J]. *Journal of Membrane Science*, 2017, 527:35–42.
- [9] Wu Xiaona, Zhao Bin, Wang Liang, et al. Superhydrophobic PVDF membrane induced by hydrophobic SiO₂ nanoparticles and its use for CO₂ absorption[J]. *Separation and Purification Technology*, 2018, 190:108–116.
- [10] Yang Boxuan, Yang Xin, Liu Baicang, et al. PVDF blended PVDF-g-PMAA pH-responsive membrane: Effect of additives and solvents on membrane properties and performance[J]. *Journal of Membrane Science*, 2017, 541:558–566.
- [11] Shen Liguang, Feng Shushu, Li Jianxi, et al. Surface modification of polyvinylidene fluoride (PVDF) membrane via radiation grafting: Novel mechanisms underlying the interesting enhanced membrane performance[J]. *Scientific Reports*, 2017, 7(1).doi: 10.1038/s41598-017-02605-3.
- [12] Jesswein I, Hirth T, Schiestel T. Continuous dip coating of PVDF hollow fiber membranes with PVA for humidification[J]. *Journal of Membrane Science*, 2017, 541:281–290.
- [13] Zhao Dieling, Zuo Jian, Lu Kangjia, et al. Fluorographite modified PVDF membranes for seawater desalination via direct contact membrane distillation[J]. *Desalination*, 2017, 413:119–126.
- [14] Kim H, Torres F, Villagran D, et al. 3D printing of BaTiO₃ / PVDF composites with electric in situ poling for pressure sensor applications[J]. *Macromolecular Materials and Engineering*, 2017, 302(11).https://doi.org/10.1002/mame.201700229.
- [15] 董莉,熊征蓉,刘向东,等. 预辐照接枝法提高 PVDF 的紫外线吸收性能 [J]. *工程塑料应用*, 2017, 45(1):23–28.
- Dong Li, Xiong Zhengrong, Liu Xiangdong, et al. Study on pre-irradiation grafting method to improve ultraviolet absorption property of PVDF[J]. *Engineering Plastics Application*, 2017, 45 (1):23–28.
- [16] 李向阳,皇甫流成,董莉. 具有紫外线吸收功能的 PVDF / GO 复合膜的制备及表征 [J]. *工程塑料应用*, 2019, 47 (7):34–38.
- Li Xiangyang, Huangfu Liucheng, Dong Li. Preparation and characterization of PVDF / GO composite membranes with UV-absorbing performance[J]. *Engineering Plastics Application*, 2019, 47 (7):34–38.
- [17] Tetsuka H, Asahi R, Nagoya A, et al. Optically tunable amino-functionalized graphene quantum dots[J]. *Advanced Materials*, 2012, 24(39):5 333–5 338.
- [18] Ogi T, Iwasaki H, Aishima K, et al. Transient nature of graphene quantum dot formation via a hydrothermal reaction[J]. *RSC Advances*, 2014, 4(99):55 709–55 715.
- [19] Zhu Shoujun, Meng Qingnan, Wang Lei, et al. Highly photoluminescent carbon dots for multicolor patterning, sensors, and bioimaging[J]. *Angewandte Chemie*, 2013, 125(14):4 045–4 049.
- [20] Hess S C, Permatasari F A, Fukazawa H, et al. Direct synthesis of carbon quantum dots in aqueous polymer solution: One-pot reaction and preparation of transparent UV-blocking films[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2017, 5(10):5 187–5 194.
- [21] Zhang Yewei, Zhuang Shendong, Xu Xiaoyong, et al. Transparent and UV-shielding ZnO@PMMA nanocomposite films[J]. *Optical Materials*, 2013, 36(2):169–172.
- [22] Dong Li, Liu Xiangdong, Xiong Zhengrong, et al. Fabrication of highly efficient ultraviolet absorbing PVDF membranes via surface polydopamine deposition[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2018, 135.doi:10.1002 / APP.45746.
- [23] Wang Xiaolong, Zhou Shuxue, Wu Limin. Fabrication of Fe³⁺ doped Mg / Al layered double hydroxides and their application in UV light-shielding coatings[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2014, 2(29):5 752–5 758.