



Cu-MOF/PP/纤维素水刺非织造材料的制备及其性能

郑洋, 孙辉, 于斌
(浙江理工大学材料与纺织学院, 杭州 310018)

摘要: 以 1,2-二溴乙烷、4,4-联吡啶、醋酸铜为原料,聚丙烯(PP)和纤维素组成的双层水刺非织造材料为基底,通过溶剂热法制得 Cu-MOF(铜基金属有机框架材料)/PP/纤维素复合水刺非织造材料。利用扫描电镜、X 射线衍射、红外光谱仪等对复合材料的形貌和结构进行表征,并研究了其对水溶液中酸性橙 7 的去除能力。结果表明: Cu-MOF 主要负载于非织造材料的纤维素表面上,且呈现花朵状;改性后,复合材料的拉伸强度断裂伸长率略有下降,拉伸模量基本没有变化;在 60 min 内,对浓度为 5 mg/L 的酸性橙 7 的去除率达到 90%,经 5 次循环后的去除率仍在 60%以上。

关键词: 金属有机框架材料;非织造材料;溶剂热;染料去除

中图分类号: O643.36

文献标志码: A

文章编号: 1673-3851(2019)11-0769-07

Preparation and properties of Cu-MOF/PP/cellulose spunlaced nonwovens

ZHENG Yang, SUN Hui, YU Bin

(College of Materials and Textiles, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310081, China)

Abstract: Cu-MOF/PP/cellulose spunlaced nonwovens were synthesized with the solvothermal method by using 1,2-dibromoethane, 4,4-bipyridine and copper acetate as raw materials and the double spunlaced nonwoven composed of polypropylene (PP) layer and cellulose layer as substrates. The morphology and structure of the Cu-MOF/PP/cellulose composite were characterized by scanning electron microscopy, X-ray diffraction, infrared spectroscopy, and so on. Then the removal ability of the composite for acid orange 7 in aqueous solution was studied. The results showed that the Cu-MOF was mainly loaded on the cellulose surface of the nonwoven material, and presented the flower shape. After the modification, the tensile strength and elongation at break of the composites decreased slightly, while its tensile modulus remained unchanged. Within 60 minutes, the removal rate of the composite for aid orange 7 with concentration of 5 mg/L reached 90%. After five cycles, the removal rate of the composite was still over 60%.

Key words: metal organic framework material; nonwoven material; solvothermal method; dye removal

0 引言

金属有机框架材料(Metal organic framework, MOF)是一种由金属离子或团簇同有机配体通过自

组装配位形成的多孔材料,因具备优异的吸附和催化性能^[1-3],引起了研究者的兴趣。由于其配体和金属离子来源的选择具有多样性,MOF 材料拥有庞大的家族成员。根据金属来源不同,它可以分为

收稿日期: 2019-03-01 网络出版日期: 2019-04-01

基金项目: 浙江省自然科学基金项目(LY19E030011);国家自然科学基金项目(51203141);浙江省公益技术应用研究项目(2017C33077)

作者简介: 郑洋(1993-),男,浙江台州人,硕士研究生,主要从事非织造材料改性方面的研究。

通信作者: 于斌, E-mail: yubin7712@163.com

铁基类、铜基类、锌基类等。其中,铜基金属有机框架材料(Cu-MOF)属于较早被合成制得的一种MOF材料,得到了广泛的关注。

近年来,随着工农业的不断发展,未经处理的废水排放为生态环境和人类健康造成了严重危害。考虑到Cu-MOF在吸附和催化方面的优异性能,一些学者将其用于水体中有机染料的去除研究。如,李庆等^[4]以硝酸铜和2,6-二(4-羧基苯)-4-(三氟甲氧基)苯胺为原料制备Cu-MOF,经测试发现,该MOF对阳离子艳红5GN染料的吸附率可达98.8%;高霞等^[5]以十六烷基三甲基溴化铵为模板制备了多孔级Cu-MOF,这种材料对结晶紫染料的降解率高达94.6%;Han等^[6]通过水热法合成了一种 $\text{Cu}_2(2,2'\text{-bipy})_2(\text{pfbz})_4$,研究发现,在 H_2O_2 存在的条件下,这种MOF材料在15 min内对甲基橙的去除率为85%。可见,Cu-MOF材料在用于被污染水体中有机染料的去除方面,取得了较好的效果。

然而,由于MOF材料一般都呈现粉末状,这使得它们在用于废水处理回收困难。将其负载在具有一定形状的织物基材上是一种较为理想的解决方式。非织造材料产量大、价格低,且具有良好的力学性能,目前已在液体过滤、处理方面有所应用,如Liu等^[7]用PDA对PP非织造材料进行表面修饰,吸附水体中的重金属。因此,可以对非织造材料进行MOF材料的表面固定负载。这不但实现了非织造材料的表面功能化改性,扩大其应用范围,也有利于MOF材料的回收。一些学者在这方面也做了研究和探讨;Lee等^[8]采用原子沉积法在聚丙烯纤维表面覆盖金属氧化物,从而在非织造材料表面合成 UiO-66-NH_2 ,可用于去除水体中的对氧磷;Lu等^[9]用静电纺丝得到含有配体的聚丙烯腈纤维,再通过溶剂热法使Zr-MOF负载到纤维上,用于处理空气中的氯气。然而,这些复合材料中,用于负载的MOF材料很多是非铜离子源的,将Cu-MOF表面固定到非织造材料上用于水处理的相关研究较少。

本文以1,2-二溴乙烷和4,4-联吡啶为配体,醋酸铜作为金属离子源,通过原位生长的方式使Cu-MOF负载到PP/纤维素双层水刺非织造材料上。并且利用扫描电镜、X射线衍射、红外光谱仪等表征了复合材料的形貌结构,用万能试验机测试了其力学性能,并对其对水溶液中酸性橙7染料去除能力进行了研究。本文的研究为Cu-MOF的回收利用和其对非织造材料的功能化研究提供新思路。

1 实验部分

1.1 材料和试剂

PP/纤维素水刺非织造材料(克重 70 g/m^2 ,杭州优标纺织有限公司生产);1,2-二溴乙烷(98%,麦克林公司);4,4-联吡啶(98%,上海阿拉丁公司);双氧水(30%,汉诺化工);酸性橙7(AR,阿拉丁);乙醇、N,N-二甲基甲酰胺、氢氧化钠(AR,麦克林);氯乙酸、无水醋酸铜(98%,麦克林)。

1.2 制备方法

1.2.1 PP/纤维素水刺非织造材料的预处理

为了增强Cu-MOF的负载牢度,先对非织造材料进行羧甲基化处理^[10]。首先称取10.00 g氢氧化钠溶解于90 mL去离子水中,配置成质量分数为10%的碱液。向碱液中加入约2.50 g的PP/纤维素水刺非织造材料,在室温下浸渍5 min。然后再加入氯乙酸9.45 g,在 $70\text{ }^\circ\text{C}$ 恒温水浴条件下反应3 h。最后将得到的非织造材料用醋酸溶液中和后,用酒精和去离子水洗涤3次,置于 $60\text{ }^\circ\text{C}$ 烘箱中烘干。

1.2.2 复合材料的制备

图1为复合材料的制备流程示意图。称取4,4-联吡啶7.80 g,溶解于100 mL的N,N-二甲基甲酰胺(DMF)中,再向溶液中滴加1,2-二溴乙烷5 mL,搅拌均匀。将混合溶液在 $70\text{ }^\circ\text{C}$ 的温度条件下油浴加热24 h。过滤后得到的灰色沉淀分别用DMF和甲醚洗涤3次,干燥,即可得到有机配体bis-PyEtBr。

分别取50 mL的去离子水、无水乙醇和DMF混合均匀作为溶剂,再加入0.38 g醋酸铜和1.14 g配体,搅拌至完全溶解后转移至三颈烧瓶中。向溶液中加入处理后的PP/纤维素非织造材料1.00 g,在 $130\text{ }^\circ\text{C}$ 条件下反应3 h,然后自然冷却至室温。将得到的产物分别用去离子水和乙醇洗涤3次,超声2 h后,在真空烘箱中烘干,得到Cu-MOF/PP/纤维素水刺非织造材料。

1.3 仪器与设备

采用德国Carl Zeiss AG公司的ULTRA55型号的扫描电镜测试Cu-MOF/PP/纤维素水刺非织造材料的形貌。采用Bruker D8型号的X射线衍射仪测定XRD,使用 $\text{Cu K}\alpha$ 射线,电压40 kV,电流40 mA,扫描速度 $20^\circ/\text{min}$,扫描范围为 $0\sim 70^\circ$ 。采用美国热电公司Nicolet 5700型号的FTIR进行红外光谱分析,扫描范围为 $500\sim 4500\text{ cm}^{-1}$ 。采用METASH公司的UV-8000型紫外-可见分光光

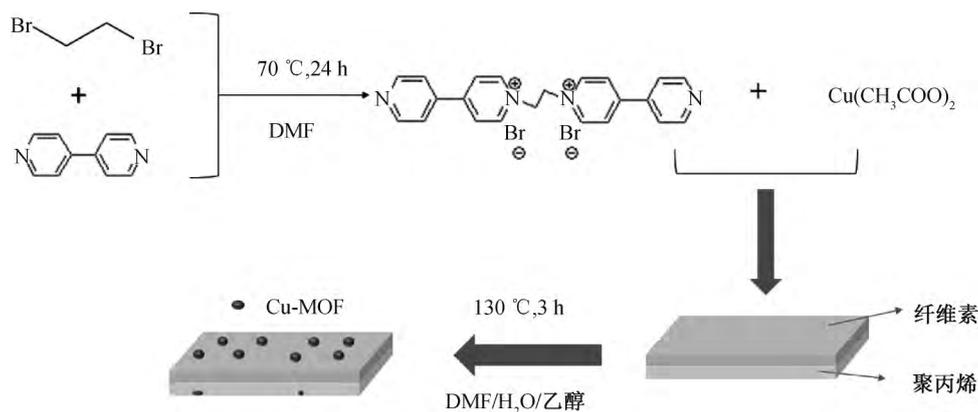


图 1 复合材料的制备流程

度仪测试染料的吸光度变化,非织造材料的面积为 $1.0\text{ cm} \times 1.0\text{ cm}$,酸性橙 7 溶液为 25 mL 。采用万能试验机对 Cu-MOF/PP/纤维素水刺非织造材料的拉伸性能进行研究,将非织造材料裁剪成 $1.5\text{ cm} \times 12.0\text{ cm}$ 的长条,厚度为 2.5 mm ,拉伸速率为 5.0 mm/s ,每组试样重复 3 次,取平均值。

2 结果与讨论

2.1 复合材料的形貌分析

图 2 为原非织造材料以及复合材料的 SEM 图。由图 2(a)与图 2(c)、图 2(b)与图 2(d)相互比较可以看出,经过改性之后,PP/纤维素水刺非织造材料表面明显有颗粒附着,这表明 Cu-MOF 通过原位生长的方式成功地负载到非织造材料上。对比图 2(c)和图 2(e)可以得出,Cu-MOF 更容易在纤维素表面生长,负载量更多,晶体更大。这是因为纤维素表面的羟基经过羧甲基化后,对 Cu 离子具有较强的吸附能力,为 MOF 晶体的生长提供了一个位点;而 PP 表面比较光滑,Cu-MOF 较难附着在表面,所以形成的晶体较小。图 2(e)为放大 8000 倍后的纤维素层表面,可以看出负载到非织造材料上的 Cu-MOF 有着独特的花状结构,而且孔道较为明显。

2.2 复合材料的 XRD 图谱分析

图 3 为三样品的纤维素面的 XRD 图谱。在复合材料的 XRD 谱图中,于 10.8° 、 15.8° 、 16.1° 左右出现 Cu-MOF 特征峰,分别对应其(110)、(200)、(020)晶面,在 38.0° 、 44.5° 处的衍射峰也与 Cu-MOF 的峰相对应,这说明 Cu-MOF 成功地负载于复合材料的表面。原非织造材料在 $15^\circ \sim 23^\circ$ 左右存在一系列的峰,为纤维素的特征峰,而对于复合材料来说,这些特征峰的面积明显减小,这是因为 Cu-MOF 分布在纤维素表面,使其强度降低。

2.3 复合材料的红外光谱分析

图 4 是 Cu-MOF、原非织造材料以及复合材料的红外光谱图。Cu-MOF 在 3000 cm^{-1} 的峰为甲基和亚甲基的伸缩振动峰,在 $1500 \sim 1600\text{ cm}^{-1}$ 的振动峰主要是 C-N 键和吡啶环的振动峰, $1200 \sim 1400\text{ cm}^{-1}$ 的峰为甲基和亚甲基的弯曲振动峰,而在 $700 \sim 800\text{ cm}^{-1}$ 的峰是 Cu-N 的振动峰,可以认为配体和 Cu 是通过 Cu-N 键的形式相连。与原非织造材料相比,复合材料在 800 cm^{-1} 左右出现了新的峰,为 Cu-N 键的峰,这表明,经处理后非织造材料的表面成功地负载了 Cu-MOF。而在 1200 cm^{-1} 处,甲基和亚甲基的峰面积减小,是因为纤维素上吸附 Cu-MOF,使其强度降低。

2.4 复合材料的力学性能分析

表 1 为原非织造材料与复合材料的拉伸性能对比。由于对非织造材料进行负载复合时经历一些物理和化学处理,可能会导致其力学强度下降,因此,需对负载后的复合材料的力学性能测试,并与原非织造材料进行对比。从表 1 可得,原 PP/纤维素水刺非织造材料的横向和纵向拉伸强度分别约为 4.6 MPa 和 5.9 MPa ,而经过复合后,Cu-MOF/PP/纤维素水刺非织造材料的拉伸强度略有下降。这是因为在制备复合材料时,非织造材料在有机溶剂浸泡下,短纤维间纠缠的紧密程度下降,而且高温处理也会使其纤维的力学强度降低,导致其拉伸强度降低。此外,跟原非织造材料相比,复合材料的断裂伸长率和模量均未有明显变化。这主要是因为,Cu-MOF 是通过原位生长的方式负载到纤维素表面上,只是纯粹地作为功能单体,并未起到增强的作用。由测试结果可以看出,跟原非织造材料比较,经 Cu-MOF 表面负载后,复合材料的拉伸强度略微降低,但其综合力学性能并未明显下降。

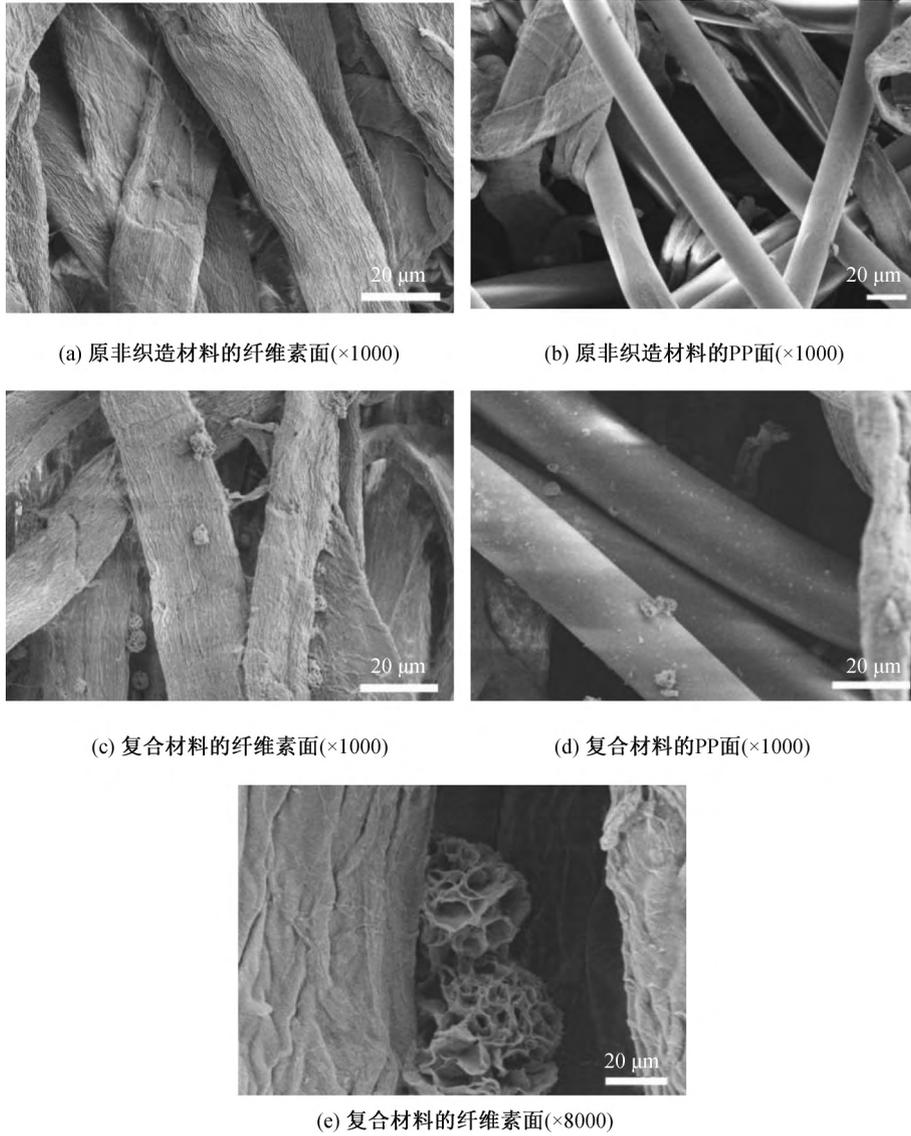


图2 原非织造材料以及复合材料的SEM图

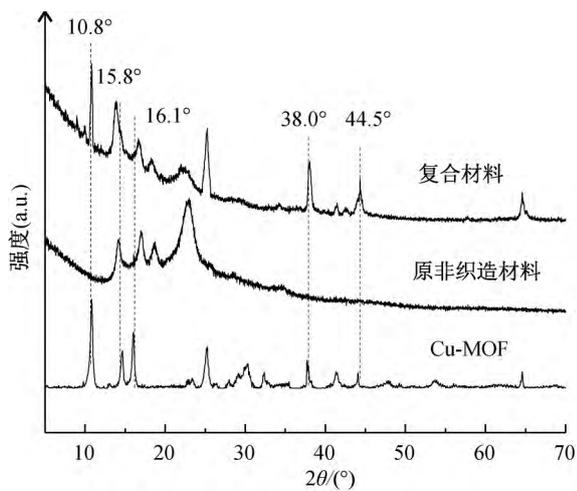


图3 Cu-MOF、原非织造材料以及复合材料的纤维素面的XRD图谱

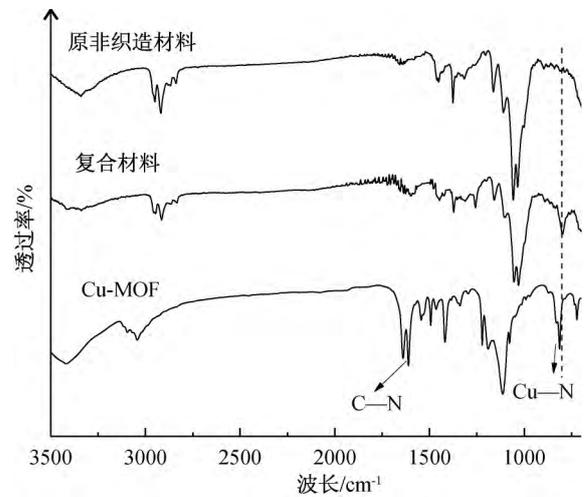


图4 Cu-MOF、原非织造材料以及复合材料的红外光谱图

表 1 原非织造材料与复合材料材料的拉伸性能对比

名称	拉伸强度/MPa		断裂伸长率/%		模量/MPa	
	横向	纵向	横向	纵向	横向	纵向
原非织造材料	4.6±0.2	5.9±0.3	22.1±0.2	32.8±0.2	42.7±4.3	49.9±3.5
复合材料	4.1±0.2	5.2±0.4	20.2±0.3	32.1±0.4	40.7±7.0	47.7±5.6

2.5 复合材料对酸性橙 7 染料去除性能研究

2.5.1 不同形式的非织造材料对染料去除性能的影响

图 5 为加入复合材料以及 10 μL 双氧水时, 5 mg/L 酸性橙 7 溶液吸光度随时间的变化曲线。可以看出, 在双氧水的帮助下, 复合材料对酸性橙 7 染料具有较强的去除能力, 溶液的吸光度明显下降, 且未出现其他特征峰, 说明酸性橙 7 被去除的比较彻底, 无其他副产物生成。

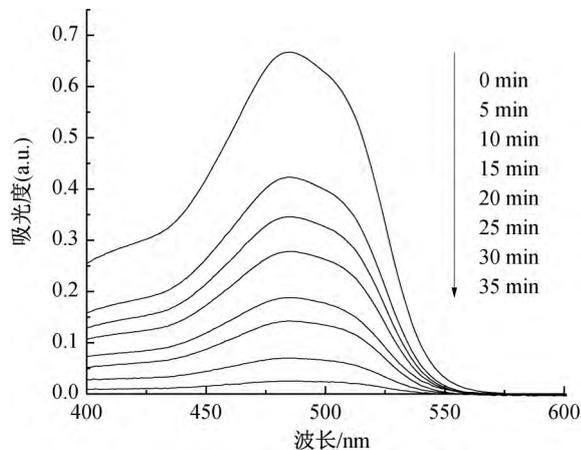


图 5 酸性橙 7 溶液吸光度随时间的变化

图 6 为双氧水, 复合材料以及复合材料+双氧水对酸性橙 7 的去除效果。控制条件为酸性橙 7 溶液 5 mg/L, 添加的双氧水为 10 μL。由图 6 可以看出, 原非织造材料在加了双氧水后, 并没有展现出明显的染料去除效果, 这是因为非织造材料既不与双氧水发生反应, 也不存在吸附染料的能力, 而双氧水虽然具有一定氧化性, 但是由于添加量少, 分解染料的效果较差; Cu-MOF/PP/纤维素水刺非织造材料能使酸性橙 7 的浓度出现小幅度降低, 这是由于负载于非织造材料表面的 MOF 是多孔材料, 能够吸附一定的染料; 而 Cu-MOF/PP/纤维素水刺非织造材料添加双氧水后, 染料的浓度快速降低, 在 30 min 内酸性橙 7 的去除率达到 90% 以上。这是因为 MOF 能与双氧水反应, 生成羟基自由基, 形成了类 Fenton 体系^[11], 表现出较强的催化降解能力。这说明, 负载到非织造材料上后, Cu-MOF 仍然保持了较好的活性, 能够赋予非织造材料一定的染料降解功能。

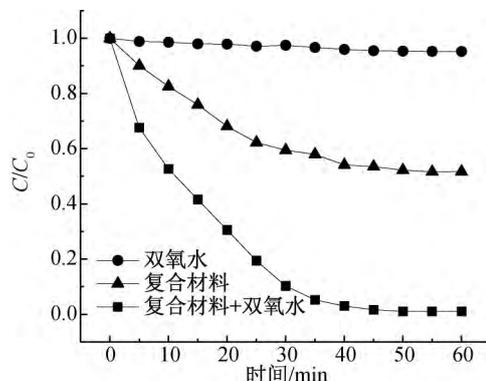


图 6 双氧水、复合材料以及复合材料+双氧水的染料去除效果

2.5.2 双氧水添加量对复合材料染料去除性能的影响

图 7 为双氧水添加量对于酸性橙 7 催化降解速率的影响, 双氧水的添加量分别为 10、15、20 μL 和 30 μL, 酸性橙 7 溶液的浓度为 10 mg/L。随着双氧水的添加量增加(小于 30 μL), 染料去除速率没有显著变化。理论上, 随着双氧水的浓度增加, 染料的降解速度应该增大, 但是由于负载于非织造材料表面的 MOF 颗粒有限, 在相同时间内, 能参与 Fenton 反应的双氧水是一定的, 高浓度的双氧水只能起到本身的氧化作用, 自动分解为氧气和水, 所以降解速率并没有得到明显提升; 当双氧水的添加量过高时(大于 30 μL), 双氧水会与羟基自由基反应, 生成对有机物氧化活性较低的超氧自由基, 而超氧自由基会进一步与羟基自由基反应生成氧气和水, 反而导致降解速率降低^[12]。其反应过程为式(1)和式(2)。

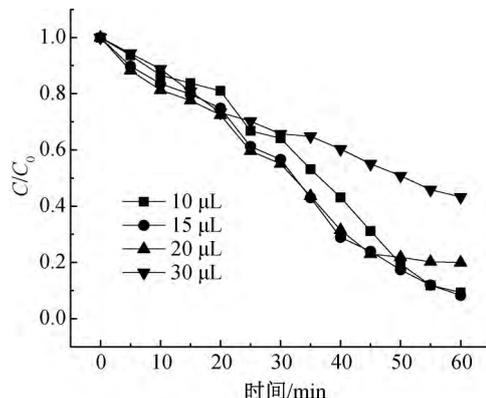
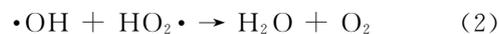


图 7 不同双氧水添加量对催化速率的影响

2.5.3 染料浓度对复合材料染料去除性能的影响

图8为不同的染料浓度对催化速率的影响,酸性橙7的浓度分别为5、10、15、20 mg/L和30 mg/L,控制双氧水的添加量为10 μ L。可以看出,在双氧水添加量一定时,Cu-MOF/PP/纤维素非织造材料对于适宜浓度的酸性橙7溶液仍然保持了较强的降解能力,在1 h内去除率均达到了80%以上。随着染料浓度的上升,去除率下降;当染料浓度达到30 mg/L时,染料降解速率急剧下降,这是因为MOF表面吸附了过多的染料分子,导致双氧水无法与之接触。这时主要是MOF发生了吸附作用,其对染料分子的去除效果明显下降。

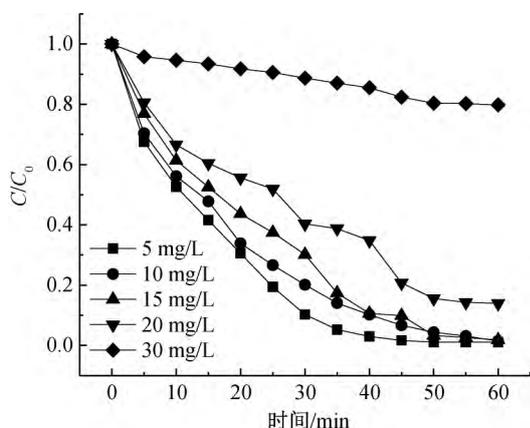


图8 不同染料浓度对催化速率的影响

2.5.4 复合材料的可重复性研究

图9为重复使用次数对Cu-MOF/PP/纤维素水刺非织造材料染料去除率的影响,控制双氧水的添加量为10 μ L,酸性橙7的浓度为5 mg/L。在每次催化降解后,将复合材料捞出,用乙醇和去离子水洗涤,然后再置于真空烘箱中,60 $^{\circ}$ C烘干8 h,重复染料实验5次。结果表明,在循环5次后Cu-MOF/PP/纤维素水刺非织造材料仍然具备染料去除效果,在1 h内的去除率为61%,Cu-MOF的负载具有一定的牢度。随着使用次数的增加,去除率有一定降低,这可能是因为多次使用后,有部分MOF脱落,以及染料吸附于MOF表面,导致性能降低。

3 结论

本文通过原位生长法将Cu-MOF负载于PP/纤维素水刺非织造材料上,不仅实现了非织造材料的功能化,拓宽了应用范围,同时也能够更容易回收MOF材料。复合材料展现出染料去除性能和良好的力学性能,在印染废水处理领域中具备一定的应用前景。主要结论如下:

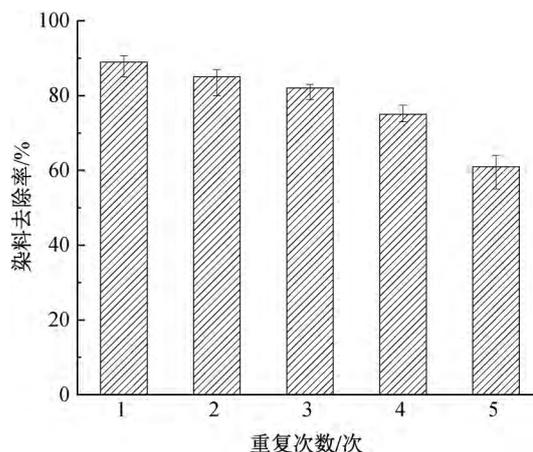


图9 Cu-MOF/PP/纤维素水刺非织造材料的可重复性

a) SEM、XRD、红外图谱等结果表明,Cu-MOF以花朵状结构成功地负载于非织造材料的表面上,且主要分布于纤维素面。

b)拉伸测试表明,跟原非织造材料相较,制备的Cu-MOF/PP/纤维素水刺非织造材料仍保持较好的力学性能,纵向的拉伸强力为5.2 MPa。

c)染料去除测试表明,Cu-MOF/PP/纤维素水刺非织造材料对水溶液中的酸性橙7具有良好的催化降解能力。随着双氧水添加量的升高,催化降解速率先基本不变后降低;随着染料浓度的升高,催化速率降低。最适宜的条件为添加10 μ L双氧水,酸性橙7浓度为5 mg/L。在5次循环后,酸性橙7的去除率保持在60%以上。

参考文献:

- [1] Petit C. Present and future of MOF research in the field of adsorption and molecular separation [J]. Current Opinion in Chemical Engineering, 2018, 20: 132-142.
- [2] Li H, Wang K C, Sun Y J, et al. Recent advances in gas storage and separation using metal-organic frameworks[J]. Materials Today, 2018, 21(2): 108-121.
- [3] Al-Jadir T M, Siperstein F R. The influence of the pore size in Metal-Organic Frameworks in adsorption and separation of hydrogen sulphide: A molecular simulation study [J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2018, 271: 160-168.
- [4] 李庆, 张莹, 樊增禄, 等. Cu-有机骨架对染料废水的吸附和可见光降解[J]. 纺织学报, 2018, 39(2): 112-118.
- [5] 高霞, 张国春, 乔成芳. Cu-MOFs固定化酶制备及染料降解应用研究[J]. 商洛学院学报, 2018, 137(4): 30-36.

- [6] Han L J, Kong Y J, Yan T J, et al. A new five-coordinated copper compound for efficient degradation of methyl orange and Congo red in the absence of UV-visible radiation [J]. Dalton Transactions, 2016, 45 (46): 18566-18571.
- [7] Liu K, Zhou N Y, Xie C X, et al. Design dopamine-modified polypropylene fibers towards removal of heavy metal ions from water [J]. Aip Advances, 2017, 7(4): 898-906.
- [8] Lee D T, Zhao J, Peterson G W, et al. Catalytic "MOF-Cloth" formed via directed supramolecular assembly of UiO-66-NH₂ crystals on atomic layer deposition-coated textiles for rapid degradation of chemical warfare agent simulants [J]. Chemistry of Materials, 2017, 29(11): 4894-4903.
- [9] Lu A X, Ploskonka A M, Tovar T M, et al. Direct surface growth of UiO-66-NH₂ on polyacrylonitrile nanofibers for efficient toxic chemical removal [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2017, 56 (49): 14502-14506.
- [10] Silva Pinto M, Sierra-Avila C A, Hinestroza J P. In situ synthesis of a Cu-BTC metal-organic framework (MOF 199) onto cellulosic fibrous substrates: cotton [J]. Cellulose, 2012, 19(5): 1771-1779.
- [11] Cheng M, Lai C, Liu Y, et al. Metal-organic frameworks for highly efficient heterogeneous Fenton-like catalysis [J]. Coordination Chemistry Reviews, 2018, 368: 80-92.
- [12] Costa R C C, Moura F C C, Ardisson J D, et al. Highly active heterogeneous Fenton-like systems based on Fe₀/Fe₃O₄ composites prepared by controlled reduction of iron oxides [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2008, 83(1/2): 131-139.

(责任编辑:唐志荣)