

温度响应型 TiO_2 -PVCL 复合材料的制备及其性能研究

于在乾^{1,3} 谷红娟² 唐冬雁^{1,3*}

(1.哈尔滨工业大学化工与化学学院,哈尔滨 150001;2.国药一心制药有限公司,长春 130000;
3.城市水资源与水环境国家重点实验室,哈尔滨 150090)

摘 要 以乙烯基己内酰胺为温度响应型原料,对二氧化钛(TiO_2)进行改性,利用 X 射线衍射、傅里叶变换红外光谱仪和扫描电子显微镜对样品的结构及形貌进行了表征,最后以罗丹明 B 为模型污染物,探讨了温度对 TiO_2 -聚乙基己内酰胺(PVCL)光催化性能的影响。结果表明:改性之后 TiO_2 仍为锐钛矿 TiO_2 的晶相结构; TiO_2 -PVCL 可以由温度控制实现相分离;40℃时 TiO_2 -PVCL 光催化降解罗丹明 B 的速度约为 25℃时的 1/7。

关键词 二氧化钛,聚乙基己内酰胺,温度响应,热致相分离

Study on fabrication and property of thermoresponsive TiO_2 -PVCL composite

Yu Zaiqian^{1,3} Gu Hongjuan² Tang Dongyan^{1,3}

(1.School of Chemistry and Chemical Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001;2.Sinopharm A-THINK Pharmaceutical Co., Ltd., Changchun 130000;
3.State Key Laboratory of Urban Water Resource and Environment, Harbin Institute of Technology, Harbin 150090)

Abstract The thermoresponsive poly vinyl caprolactam (PVCL) was utilized to modify TiO_2 . First TiO_2 particles were modified with couple reagent Vinyltriethoxysilane (VETS), then PVCL polymerization was carried out *in situ* in TiO_2 ethanol suspension. The molecular structure and morphology of obtained material were investigated with X-ray diffraction (XRD), Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR) and scanning electron microscope (SEM). The influence of modification on photocatalytic activity was measured using Rhodamine B as organic pollutant. Results indicated that after modification TiO_2 remained its anatase crystalline. TiO_2 -PVCL exhibited temperature dependent phase separation. The photocatalytic degradation rate of Rhodamine B at 40℃ was 1/7 of the rate at 25℃.

Key words titanium dioxide, poly vinyl caprolactam, temperature response, phase separation

刺激响应聚合物又称为智能型聚合物,是可以在外界信号的刺激下发生结构或物理化学变化的一类材料,近年来引起了研究者的广泛关注^[1]。具有低共溶温度(LCST)的温度响应型聚合物是目前研究最多的智能型聚合物之一。此类聚合物在 LCST 以下易溶于水;温度加热到 LCST 之上时发生相转变,可以实现温度控制下的热致相分离。现有的研究报道中使用温度响应材料的这种特性对功能型无机纳米粒子进行固定化研究,如制备可以回收的催

化剂^[2-3],可以开关的微型反应器等^[4]。

二氧化钛(TiO_2)是广泛使用的半导体材料。该材料物理性能和化学性质稳定,毒性小,抗腐蚀^[5],在光疗药剂^[6]、重金属离子吸附^[7]以及污染物的光催化降解^[8]等领域具有明显的优势。 TiO_2 纳米粒子制备简单,吸附性好;但将纳米级 TiO_2 粒子用于水处理之后,将其从水中分离的后处理过程较为繁琐。将 TiO_2 纳米粒子负载于载体之上是简化后处理的有效方法^[9-10],有文献报道将 TiO_2 固定于

基金项目:城市水资源与水环境国家重点实验室开放课题(QA201610-02)

作者简介:于在乾(1982-),男,工程师,主要研究方向为功能材料的结构与性能。

联系人:唐冬雁(1968-),女,教授、博士生导师,研究方向为生物医用材料、微纳米纤维与薄膜。

SiO₂^[10]、中空纤维^[11]、聚合物^[12]等材料之上,其中 TiO₂ 与聚合物之间的化学键结合被认为是相对牢固的结合方式^[13]。使用温度敏感聚合物对 TiO₂ 纳米粒子进行改性已经见诸报端。Wang 等^[14]制备了聚(*N*-异丙基丙烯酰胺-co-丙烯酸)/TiO₂ 复合材料用于甲基橙的降解,目标污染物的降解速度可以由温度以及 pH 控制。Coutinho 等^[15]将 TiO₂ 纳米粒子固定于聚(*N*-异丙基丙烯酰胺)和聚丙烯酸互穿网络凝胶中,TiO₂-微凝胶可以在加热的条件下快速地从水中分离。

聚乙烯基己内酰胺(PVCL)是近年来引起人们关注的新型温度响应材料。PVCL 是 Flory-Huggins(FH) I 型聚合物^[16],它的 LCST 受相对分子质量影响,可以通过控制 PVCL 的聚合度进行调控。这种材料具有毒性低、环境友好的特点,在温度加热到 LCST 之上时可以较为彻底地排除内部所包含的水分^[17];水解不会产生有毒的有机小分子胺,在多个领域具有广阔的应用前景。截至目前,使用 PVCL 对无机功能粒子进行温敏改性的研究较少,而制备 TiO₂-PVCL 温度响应型复合材料的研究尚未见报道。

1 实验部分

1.1 材料

N-乙烯基己内酰胺(NVCL,分析纯),Sigma-Aldrich 试剂公司;乙烯基三乙氧基硅烷(VETS,工业级),哈尔滨化学工业研究所;TiO₂ 粒子,杭州万景新材料有限公司;偶氮二异丁腈(AIBN,分析纯),天津光复试剂有限公司;无水乙醇,西陇化工有限公司;其他试剂购自国药试剂公司;AIBN 使用甲醇重结晶两次。

1.2 仪器与表征

采用 X 射线衍射仪(XRD,Spectrum one 型,Perkin-Elmer 公司)测定样品的晶相结构;采用扫描电子显微镜(SEM,Helios Nanolab600i 型,FEI 公司)观察样品的微观形貌;采用傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR,Spectrum one 型,Perkin-Elmer 公司)进行红外光谱测定;采用紫外-可见分光光度计(UV-Vis,760CRT,上海仪电公司)测定罗丹明 B 的吸光度。

1.3 材料的合成

1.3.1 VETS 改性 TiO₂ 粒子

将 1.0g TiO₂ 分散于 50mL 乙醇中,置于圆底三口烧瓶中,磁力搅拌并在水浴中加热到 50℃,随

后向三口烧瓶中加入 60μL 氨水、1.5mL 去离子水。逐滴加入 0.84mL (4.0mmol) VETS。反应液在 50℃ 搅拌 12h,之后冷却至室温。离心分离出白色粉状产物,并使用乙醇冲洗除去表面吸附的未反应 VETS 及其水解产物。所得样品在 50℃ 真空干燥箱中烘干 24h。

1.3.2 TiO₂-PVCL 的合成

称取 VETS 改性的 TiO₂ 粒子 0.3g 分散于 30mL 无水乙醇,并置于 50mL 配备了回流管的单口烧瓶中,加入 1.0g NVCL 单体,磁力搅拌,水浴中加热至 70℃。加入 0.02g AIBN,保持 70℃ 反应 12h,反应产物逐滴加入正己烷。沉淀分散于四氢呋喃,并使用正己烷沉淀,以除去未反应的单体。将制备的 TiO₂-PVCL 分散于水中,25℃ 条件下使用离心机以 1000r/min 的转速离心 10min,分离出的沉淀为表面未接枝的 TiO₂ 粒子,弃置;随后将 TiO₂-PVCL 悬浮液加热至 40℃,再使用离心机以 1000r/min 的转速离心 10min,分离出的沉淀为表面接枝 PVCL 的 TiO₂ 粒子,真空干燥备用。

1.4 光催化实验

称取 0.01g TiO₂ 粒子、TiO₂-VETS 粒子(含 0.01g TiO₂ 粒子)以及 TiO₂-PVCL 粒子,分别分散于 50mL 罗丹明 B 溶液(质量浓度 6mg/L)中,超声分散 5min 后避光保存 30min。当达到吸附平衡后,在 400W 高压汞灯照射下进行光催化降解,并磁力搅拌。每隔 20min 取样 1 次,离心分离后取其上层清液,在罗丹明 B 的最大吸收波长处(554nm)测定吸光度,以吸光度为纵坐标,光催化降解时间为横坐标作图,得到降解曲线。

2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

图 1 为 TiO₂ 粒子、TiO₂-VETS 粒子和 TiO₂-PVCL 粒子的 XRD 谱图。从图可知,3 个样品均表现出归属于锐钛矿型(JCPDS # 21-1272) TiO₂ 的衍射峰,表明对 TiO₂ 进行改性的过程没有改变 TiO₂

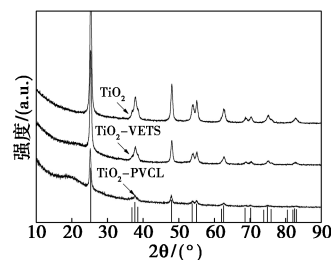


图 1 样品的 XRD 谱图

的晶型。 TiO_2 -PVCL 对应的衍射峰强度与 TiO_2 相比明显降低,这是由于 TiO_2 中引入了聚合物,因此 TiO_2 在样品中的相对含量减少。

2.2 FT-IR 分析

3 个样品的 FT-IR 谱图见图 2。从图可以看出: 3715cm^{-1} 处对应的是锐钛矿表面残留羟基的吸收峰^[18-19],这个羟基可以与活性硅烷三醇缩合生成 $\text{Ti}-\text{O}-\text{Si}$ 化学键^[20];在 $450\sim 700\text{cm}^{-1}$ 范围内宽而强的峰归属于 $\text{Ti}-\text{O}$ 键的弯曲振动峰^[21]。在使用 VTES 进行处理并使用大量溶剂冲洗之后, 1120cm^{-1} 和 1051cm^{-1} 处存在吸收峰,分别对应于硅烷中的 $\text{Si}-\text{O}-\text{Ti}$ 键和 $\text{Si}-\text{O}$ 键,证明 TiO_2 粒子表面的羟基与硅烷发生了缩合。 1598cm^{-1} 处的峰归属于 VTES 中 $\text{C}=\text{C}$ 双键的伸缩振动。从图 2 还可以看出: 1081cm^{-1} 和 1199cm^{-1} 处的峰对应于 PVCL 中酰胺环上 $\text{C}-\text{N}$ 弯曲振动峰; 1479cm^{-1} 处的峰对应于 $\text{C}-\text{H}$ 的伸缩振动峰; 2923cm^{-1} 和 2858cm^{-1} 处的峰对应于碳链上 $\text{C}-\text{H}$ 的伸缩振动峰; 1633cm^{-1} 处的峰归属于 $\text{C}=\text{O}$ 的伸缩振动峰。

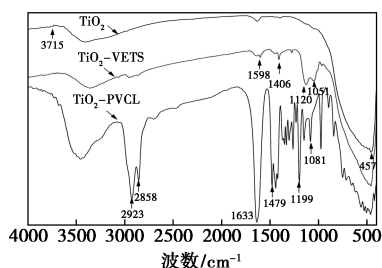


图 2 样品的 FT-IR 谱图

2.3 SEM 分析

图 3 为样品的 SEM 图。从图 3(a)可以看出, TiO_2 粒子呈不规则形状,边缘清晰锐利,尺寸为

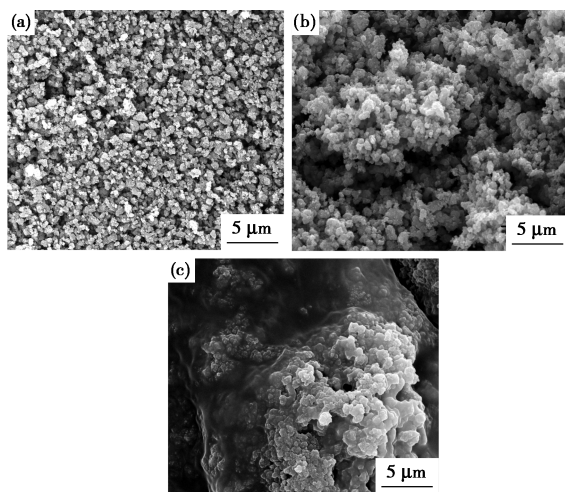


图 3 样品的 SEM 图

[(a) TiO_2 粒子; (b) TiO_2 -VETS 粒子; (c) TiO_2 -PVCL 粒子]

100~200nm。而 TiO_2 -VETS 粒子边缘区域光滑,尺寸略有增加,硅烷在 TiO_2 粒子表面形成了一层包覆层[见图 3(b)]。从图 3(c)可以观察到 TiO_2 -PVCL 粒子边界模糊,应当是表面包覆了聚合物层造成的。

2.4 温度响应性

将 TiO_2 -PVCL 粒子悬浮于 25°C 水溶液中,参考 DIN EN27027 所述直射光束浊度法,利用 UV-Vis 透射光的衰减表征 TiO_2 浊度的变化。测试结果表明, 25°C 悬浮液 500nm 处的透过率为 0.7%;将悬浮液加热至 40°C 并磁力搅拌,10min 后 TiO_2 -PVCL 粒子析出,悬浮液趋于澄清,可观察到一些 TiO_2 -PVCL 粒子附着于样品瓶壁上,UV-Vis 测试显示上清液 500nm 处的透过率为 98.4%。这一变化可以由 PVCL 的物理性质解释。在温度低于 LCST 点时, PVCL 呈亲水性,链段在水中舒展,对 TiO_2 起稳定作用。当温度高于 LCST 时, PVCL 的链段发生翻转,链段趋于疏水而收缩,发生相分离并析出。这种热致相分离可以采用图 4 所示的工艺,来吸附去除溶液中的污染物。

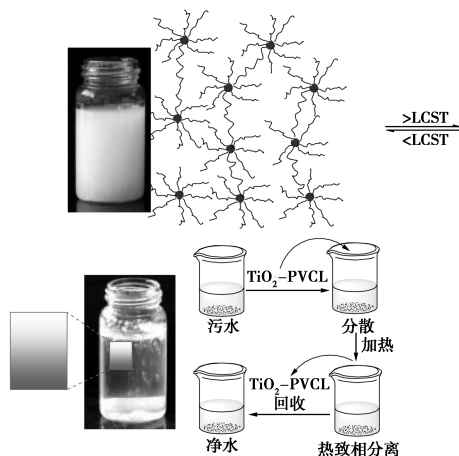


图 4 TiO_2 -PVCL 悬浮液热致相分离图及水处理工艺流程示意图

2.5 温度响应型光催化降解活性

以罗丹明 B 为模型分子,考察了改性 TiO_2 的光催化降解性能。从图 5 可以看出:在温度 25°C 、光降解时间 150min 的条件下,罗丹明 B 的降解率为 76.8%;在温度 40°C ,光降解时间保持不变的条件下,罗丹明 B 的降解率为 11.2%。 25°C 时, TiO_2 光催化降解罗丹明 B 的拟合方程见式(1),该方程遵守一级反应方程。

$$\ln[C/C_0] = -0.0347t - 0.03418 \quad (1)$$

式中, C_0 为罗丹明 B 的起始浓度; C 为 t 时刻

罗丹明 B 的即时浓度; t 为光催化降解时间, 以下同。

当催化降解时间为 120min 时, 罗丹明 B 的摩尔浓度降低为初始值的 1.2%; 使用 VETS 对 TiO₂ 改性后, 光催化降解速度明显降低, 催化降解 180min 时, 仍有 14.6% 的罗丹明 B 尚未降解。TiO₂-VETS 光催化降解罗丹明 B 的拟合方程见式(2), 该方程遵守一级反应方程。

$$\ln[C/C_0] = -0.00987t - 0.11573 \quad (2)$$

使用 VETS 对 TiO₂ 粒子改性时, VETS 占据了 TiO₂ 粒子表面的一部分活性位点, 造成光催化活性降低。进一步使用 PVCL 对 TiO₂-VETS 进行改性, 光催化降解速度下降不明显。TiO₂-PVCL 光催化降解罗丹明 B 的拟合方程见式(3)。

$$\ln[C/C_0] = -0.01167t + 0.09193 \quad (3)$$

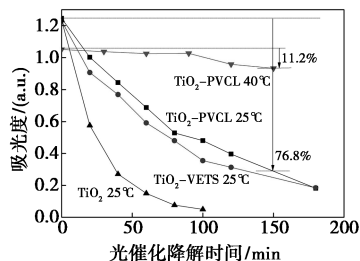


图5 样品的光催化降解曲线

对高压汞灯谱线进行分析, 发现高压汞灯在 200~250nm 范围内没有发射光。而 PVCL 仅在 201nm 处有一个强而窄的吸收峰, 在 250~1900nm 范围内没有吸收峰; 且 PVCL 的接枝主要发生在硅烷偶联剂上, 没有进一步减少 TiO₂ 表面的活性位点, 对光催化活性的影响较小。当温度为 40℃ 时, TiO₂-PVCL 的光催化降解速度明显低于 25℃ 时的降解速度, 这是由于 PVCL 在 40℃ 时发生相转变, 携带 TiO₂ 从体系中析出。在 40℃ 时 TiO₂-PVCL 光催化降解曲线中, 起始位置处罗丹明 B 的吸光度低于 25℃ 时的吸光度, 可能是由于 PVCL 在相分离时吸附了一定量的罗丹明 B。

3 结论

(1) 采用 PVCL 对 TiO₂ 进行改性, 改性后 TiO₂ 保持了锐钛矿的晶型。

(2) 改性处理后 PVCL 成功地接枝于 TiO₂ 粒子表面。

(3) 用 PVCL 改性后, TiO₂ 粒子的微观形貌与改性前相比发生了明显的变化。

(4) TiO₂-PVCL 悬浮液加热到 40℃ 时, 10min

内透过率从 0.7% 升高到 98.4%; PVCL 改性后的 TiO₂ 粒子的光催化反应速度受温度控制。

(5) 在 25℃、光催化降解时间 150min 的条件下, 罗丹明 B 的降解率为 76.8%; 在 40℃、光催化降解时间保持不变时, 罗丹明 B 的降解率为 11.2%。

参考文献

- [1] Stuart M A C, Huck W T S, Genzer J, et al. Emerging applications of stimuli-responsive polymer materials[J]. Nature Materials, 2010, 9(2): 101-113.
- [2] Hong M C, Choi M C, Chang Y W, et al. Palladium nanoparticles on thermoresponsive hydrogels and their application as recyclable Suzuki-Miyaura coupling reaction catalysts in water[J]. Advanced Synthesis & Catalysis, 2012, 354(7): 1257-1263.
- [3] Kanaoka S, Yagi N, Fukuyama Y, et al. Thermosensitive gold nanoclusters stabilized by well-defined vinyl ether star polymers: reusable and durable catalysts for aerobic alcohol oxidation[J]. Journal of the American Chemical Society, 2007, 129(40): 12060-12061.
- [4] Han Y, Yuan X, Zhu M, et al. A catalytic and shape-memory polymer reactor[J]. Advanced Functional Materials, 2014, 24(31): 4996-5001.
- [5] Deedar N, Aslam I. Evaluation of the adsorption potential of titanium dioxide nanoparticles for arsenic removal[J]. Journal of Environmental Sciences, 2009, 21(3): 402-408.
- [6] Cai R, Hashimoto K, Itoh K, et al. Photokilling of malignant cells with ultrafine TiO₂ powder[J]. Bulletin of the Chemical Society of Japan, 1991, 64(4): 1268-1273.
- [7] Zhao G, Wu X, Tan X, et al. Sorption of heavy metal ions from aqueous solutions: a review[J]. The Open Colloid Science Journal, 2010, 4(1): 19-31.
- [8] 黄艳娥, 琚行松. 纳米二氧化钛光催化降解水中有机污染物的研究[J]. 现代化工, 2001, 21(4): 45-48.
- [9] Byrne J A, Eggins B R, Brown N M D, et al. Immobilisation of TiO₂ powder for the treatment of polluted water[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 1998, 17(1): 25-36.
- [10] Wang L, Wang X, Cui S, et al. TiO₂ supported on silica nanolayers derived from vermiculite for efficient photocatalysis[J]. Catalysis Today, 2013, 216: 95-103.
- [11] Pastrana-Martinez L M, Morales-Torres S, Papageorgiou S K, et al. Photocatalytic behaviour of nanocarbon-TiO₂ composites and immobilization into hollow fibres[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2013, 142: 101-111.
- [12] Hamdi A, Boufi S, Bouattour S. Phthalocyanine/chitosan-TiO₂ photocatalysts: characterization and photocatalytic activity[J]. Applied Surface Science, 2015, 339: 128-136.
- [13] Ren M, Frimmel F H, Abbt-Braun G. Multi-cycle photocatalytic degradation of bezafibrate by a cast polyvinyl alcohol/titanium dioxide (PVA/TiO₂) hybrid film[J]. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2015, 400: 42-48.

(下转第 81 页)