

聚合物/二氧化钛纳米杂化材料的研究进展

陈哲明, 王 峰*, 高 冲, 刘 鹏, 陈 娟, 丁艳芬, 张世民, 阳明书*

(中国科学院化学研究所工程塑料院重点实验室, 北京 100190)

摘要: 聚合物/二氧化钛纳米杂化材料可综合不同组分材料的优势, 实现性能优化, 满足实际应用中对材料的需求。本文详细介绍了本课题组近几年来在聚合物/二氧化钛纳米杂化材料的设计与制备方面的研究进展, 主要涉及聚合物负载光催化剂和聚合物光稳定与光降解两方面内容。

关键词: 聚合物纳米杂化材料; 纳米二氧化钛; 光催化; 光稳定; 光降解

引言

二氧化钛俗称钛白粉, 是一类白色无机颜料, 广泛应用于涂料、塑料、造纸、印刷油墨、化纤、化妆品等工业领域。这主要得益于其化学结构稳定、耐候性强、耐高温的优点, 同时拥有高折射率和强大的消色力与遮盖力^[1]。1972年, 日本 Fujishima 报道了二氧化钛(TiO_2)光催化分解水的反应, 开启了 TiO_2 研究的新篇章^[2]。近三十年来, 伴随着纳米材料制备与表征技术的发展, 作为一种特殊的光响应无机金属氧化物半导体, 纳米 TiO_2 的制备与应用引起了人们的广泛关注^[3]。 TiO_2 有三种常见的晶体类型^[4, 5], 即金红石型、锐钛矿型和板钛矿型。其中金红石型 TiO_2 为热力学最稳定的晶体结构, 性质稳定, 紫外吸收能力最佳, 而光生电子空穴易发生复合, 光催化活性较弱; 锐钛矿型 TiO_2 晶体结构稳定性次之, 但光催化活性最强; 板钛矿型 TiO_2 由于稳定性差, 催化活性最弱, 得到较少的研究关注。

上世纪以来, 各类高分子材料的开发与应用极大地满足人类生产生活中对材料不同性能的需求, 丰富了可选择使用的材料类型。尽管高分子材料具有轻便、价格低廉、易于加工成型等诸多优点, 但在长期使用过程中仍然存在一系列亟待解决的问题, 比如白色污染^[6]、有机材料固有的环境稳定性较差(光、热氧化)^[7]等问题。将纳米 TiO_2 掺混到聚合物基体中制备得到的聚合物二氧化钛纳米杂化材料是解决上述问题的有效途径^[8, 9], 如利用纳米 TiO_2 光催化功能使聚合物材料实现快速可控光降解, 利用纳米 TiO_2 紫外吸收特性制备具有紫外屏蔽功能的聚合物薄膜, 或长时抗光老化的聚合物材料。其它方面, 纳米 TiO_2 本身作为一种具有光催化活性的纳米粒子, 在消除环境特别是水中的有机污染物等方面具有潜在的应用前景, 但存在污染物降解反应过程中循环使用性较差和回收难的问题, 将纳米 TiO_2 以化学和(或)物理方式负载于聚合物基体中, 可便于纳米 TiO_2 光催化剂从光催化反应体系中的分离, 同时还可选择合适的聚合物载体(比如碳基共轭结构^[10]、光敏剂^[11]等)来增强纳米 TiO_2 光催化活性。因此, 通过丰富多样的组分选择以及结构控制, 聚合物二氧化钛纳米杂化材料可利用不同种类材料的优势, 实现最终杂化材料的性能优化, 满足不同实际应用领域对材料的需求。

本文综述了课题组研究团队在聚合物二氧化钛纳米杂化材料方面的研究进展, 重点介绍其应用于聚合物负载光催化剂、聚合物防老化、聚合物光致降解等方面的内容。

1 聚合物负载纳米 TiO_2 光催化剂

TiO_2 是环境友好型的光催化剂, 在光催化分解水、光降解污染物等新能源及环境保护领域有广泛应

10.14028/j.cnki.1003-3726.2019.01.003

收稿: 2018-09-29; 修回: 2018-11-05;

基金项目: 国家自然科学基金重点项目(51133009), 国家自然科学基金面上项目(50973115);

作者简介: 阳明书, 男, 研究员, 研究方向为聚合物杂化与纳米复合材料;

* 通讯联系人, E-mail: yms@iccas.ac.cn; wangfeng0822@iccas.ac.cn.

用前景^[12, 13]。关于 TiO₂ 的光催化机制,普遍认为是 TiO₂ 吸收光能产生的光生电子空穴对起到的氧化还原作用^[14]。尽管报道的纳米 TiO₂ 光催化剂已经具备较强的光催化活性^[15~17],但是要大规模使用这些纳米催化剂还存在很大困难。这些困难包括如何在实际的光催化应用中固定和回收这些极其微小的纳米粒子,还有解决由于纳米粒子的易吸入性和高穿透性而带来的可能毒性^[18]。目前,通过将纳米 TiO₂ 光催化剂负载到金属、陶瓷、玻璃等表面可实现对纳米粒子的固定和回收^[19~21]。其中,由于聚合物材料品种多样、价格低廉、可加工成薄膜和纤维等大比表面制品、与纳米 TiO₂ 光催化剂可以实现化学负载和光催化增强等,使用聚合物负载纳米 TiO₂ 光催化剂为二氧化钛光催化剂的开发及应用研究提供了新的思路。

胡广君等^[22]通过将溶胶凝胶和电纺丝技术相结合,制备得到锐钛型二氧化钛纳米粒子功能化的碳纳米管混杂纳米纤维及其薄膜,发现功能化的碳纳米管混杂纳米纤维具有很高的光催化活性。在电纺过程中聚乙烯吡咯烷酮(PVP)作为基体材料,与二氧化钛的前驱体和碳纳米管都有很好的相容性,起到了粘合的作用,使碳纳米管和钛前驱体共纺成丝,见图 1,之后通过煅烧可去除 PVP,并使锐钛矿型二氧化钛纳米粒子原位生长在碳纳米管上表面形成包覆层。X 射线衍射(XRD)测试表明,生成的 TiO₂ 主要为锐钛矿型,光电子能谱和红外光谱显示,TiO₂ 和 MWNT 二者间具有 Ti—O—C 化学键合。氮气吸附结果表明,碳纳米管/锐钛矿型二氧化钛纳米粒子混杂的纳米纤维是介孔材料,碳纳米管的加入使混杂材料的比表面积增加,但对平均孔径影响较小。适量的碳纳米管 MWNT 比例(TiO₂ : MWNT = 100 : 20),会使混杂纳米纤维表现出优异的光催化性能。重要的是,制备得到的纳米纤维膜可以在实际的光催化应用中较好地固定和分离,有利于光催化剂的使用和回收^[23]。

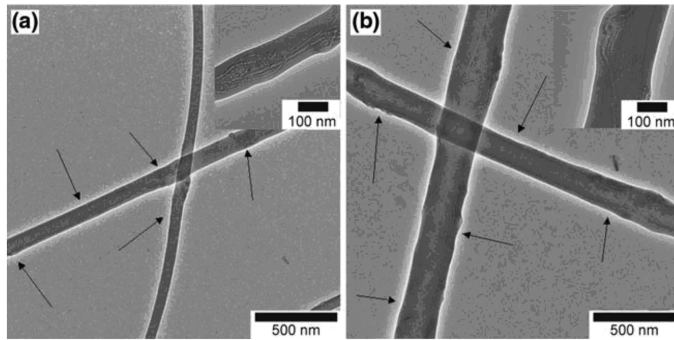


图 1 煅烧前电纺丝得到的复合纳米纤维透射电镜照片

(a)PVP/MWNT;(b)PVP/TiO₂/MWNT

Figure 1 TEM images of nanohybrid fibers obtained by electrospinning before calcination;

(a)PVP/MWNT;(b)PVP/TiO₂/MWNT

孟祥福等^[24, 25]采用类似的方法,将 TiO₂ 前驱体与聚对苯二甲酸乙二醇酯 PET 溶液混合进行静电纺丝,之后通过水热处理,使 PET 基体中的钛前驱体原位发生水解缩合,得到聚合物二氧化钛纳米杂化纤维。研究发现,电纺过程中 TiO₂ 溶胶粒子的存在,限制了 PET 高分子链的运动,使之形成完全无定型的聚合物,这有利于水分子向 PET 电纺丝纤维内部扩散,从而促进纳米 TiO₂ 粒子在 PET 纳米纤维表面和内部能够均匀地发生水解缩合反应。透射电镜显示,得到的纳米杂化纤维疏松多孔,同时较好地维持了纤维形貌,如图 2 所示^[24]。

采用负载的方法可以提高纳米 TiO₂ 的回收利用,但是 TiO₂ 负载到载体上在长期使用过程中容易引起失活,一方面是由于 TiO₂ 纳米粒子脱离载体表面,减少了光催化活性中心的数量;另一方面,光催化剂表面被污染物堵塞,阻碍了有机物质向光活性中心的扩散,因而导致光催化效率降低。采用静电纺丝制备的纳米复合纤维膜具有较大的孔隙和很高的表面积,能够形成很大的扩散通道,因此在循环使用过程中能够抑制污染物对孔隙的堵塞,避免了光催化剂的失活。另外,PET 高分子链上的酯基和 TiO₂

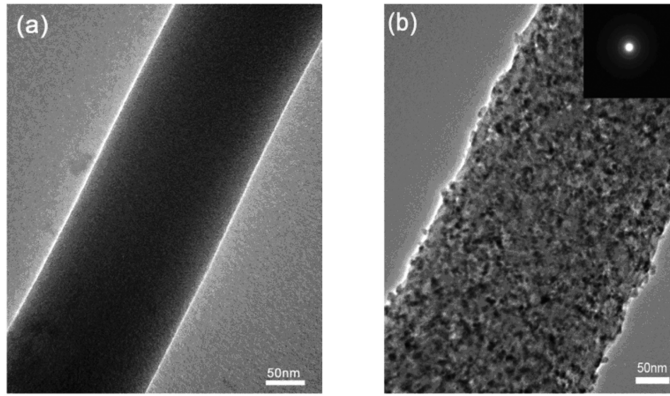


图 2 PET/TiO₂ (27.6% (wt)) 纳米杂化纤维水热处理前(a),后(b)的 TEM 照片

Figure 2 TEM images of PET/TiO₂ (27.6% (wt)) nanohybrid fiber before (a) and after (b) hydrothermal treatment

表面的羟基通过氢键相互作用,起到了固定纳米 TiO₂ 粒子的作用,因此,聚合物杂化光催化剂在连续的循环使用中可以保持较高的光催化活性,优于直接使用 P25 负载的杂化纤维(见图 3)^[26]。

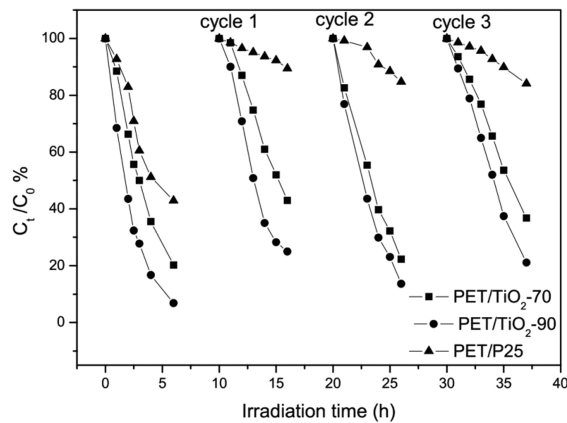


图 3 原位法制备的纳米杂化纤维与直接使用 P25 得到的杂化纤维的光催化循环使用性

Figure 3 Photocatalytic recycling performance of in-situ nano-hybrid fibers and hybrid fibers loaded with P25

使用电纺丝结合原位生成 TiO₂ 的方法,可以得到 TiO₂ 粒子分散均匀且疏松多孔的杂化纤维与织物制品, TiO₂ 可被很好地固定在杂化体系中,便于分离与循环使用,不足之处是静电纺丝能耗较高,工艺参数调整困难,更重要的是包埋于杂化材料内部的 TiO₂ 的光催化活性被一定程度的削弱,这主要还是由于水对聚合物基体的浸润性较差。另外,体相中的 TiO₂ 被表层 TiO₂ 遮蔽,无法得到光照激活,因此无法有效发挥其光催化作用。

雷萍等^[27]采用溶液混合铺膜法,把 TiO₂ 纳米粒子(P25)化学负载于水溶性的 PVA 基体中,进一步热处理可制备得到交联 PVA/TiO₂ 杂化膜。部分交联的 PVA 基体是一种纳米 TiO₂ 的理想载体,研究发现,当杂化膜浸入到污染物水溶液(甲基橙溶液)中后,可发生溶胀,从而基体内部的 TiO₂ 纳米粒子可与甲基橙分子发生接触,光催化作用使甲基橙分子不断被吸入杂化膜中发生降解,如图 4 所示。另外,红外分析显示,热处理过程促使形成 Ti—O—C 的化学键将纳米 TiO₂ 有效地化学固定在 PVA 基体中,因此杂化膜具有很好的循环使用性;而未经热处理的杂化膜在循环使用多次后,光催化性能发生严重下降,如图 5 所示。热处理温度与时间对杂化膜的光催化活性也有较大的影响,这主要是由于不同热处理条件导致 PVA 的交联度发生变化,从而其溶胀度存在差异,杂化膜溶质交换速率不同,进而影响其光催化活性。对比发现,在 140℃ 下热处理 2h 的样品表现出最好的光催化活性,反应速率几乎等同于悬浮体系的

TiO₂ 的光催化反应速率。

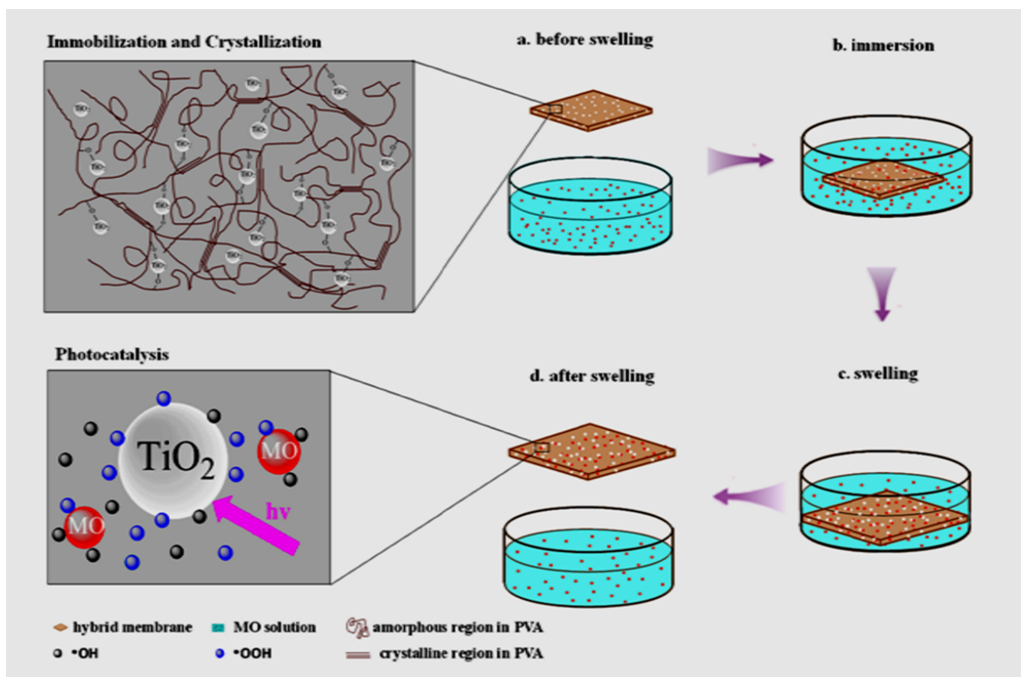


图 4 热交联 PVA/TiO₂ 杂化薄膜在污染物水溶液中的溶胀与光催化过程示意图

Figure 4 Schematic diagram of the swelling and photocatalysis process of the thermal cross-linked PVA/TiO₂ hybrid film in contaminants aqueous

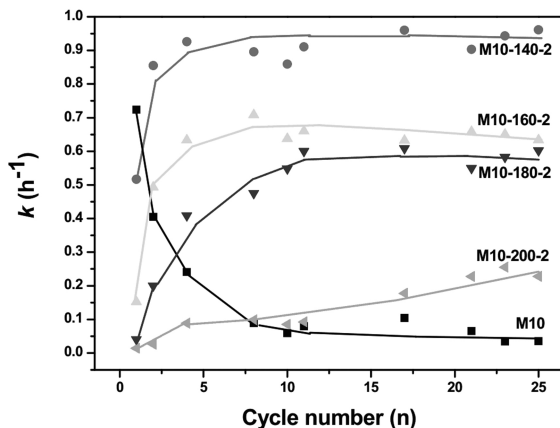


图 5 不同热处理条件得到的杂化薄膜循环使用过程中光催化活性变化

Figure 5 The rate constant varied with the number of photocatalytic cycles of hybrid membranes obtained by different hydrothermal treatment condition

基于上面得到的 PVA/TiO₂ 杂化材料体系,雷萍等^[28]进一步通过低温煅烧处理控制 PVA 降解在 TiO₂ 表面形成共轭聚合物层,制备得到一种新型的具有可见光响应的表面接枝共轭结构 PVAD-g-TiO₂ 光催化剂。电子顺磁共振谱证实,PVA 热降解生成的大量 C=C 键相互链接形成了共轭结构;煅烧处理后,TiO₂ 与共轭聚合物层之间的 Ti-O-C 键得以保留,并可作为 TiO₂ 与共轭层间的电子传输通道,能够有效促进电荷分离,减少电荷复合;另外,共轭层也有效减少了 TiO₂ 纳米粒子之间的团聚,并赋予杂化粒子可见光吸收的性质,从而使 PVAD-g-TiO₂ 纳米杂化光催化剂具有优异的可见光催化活性,不仅能够有效降解甲基橙,而且能够降解苯酚和甲醛这类难降解的有机污染物,其催化机理可总结如图 6 所

示。该方法为制备具有可见光催化活性的 TiO₂/PVA 纳米杂化材料提供了一个新的思路,且操作简单,成本低廉。此后,我们还尝试了将 P25 更换为实验室自制的纳米线,所得 PVAD-g-TiO₂ 纳米线亦具有很强的光催化活性,证明了此方法具有一定的普适性^[29]。

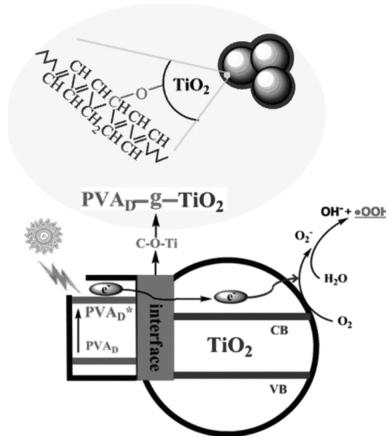


图 6 PVAD-g-TiO₂ 的结构示意图及其光催化机制

Figure 6 The structure and photocatalytic mechanism illustration of PVAD-g-TiO₂

李根等^[30]进一步通过采用水热法,控制 PVA 降解的过程,使 PVA 缩水得到聚合物量子点 PDs,并在此基础上加入钛前驱体原位制得 PDs-TiO₂ 杂化光催化剂,如图 7 所示。同样地,碳量子点与 TiO₂ 间的 Ti—O—C 键提供了电子传输的通道,有效抑制了电子空穴对的复合, π -共轭结构使复合催化剂可见光吸收得到明显改善。通过对模型污染物甲基橙溶液的光催化降解,发现 PDs-TiO₂ 的可见光催化效率是纯 TiO₂ 的 3.6 倍,是 P25 的 9.5 倍。

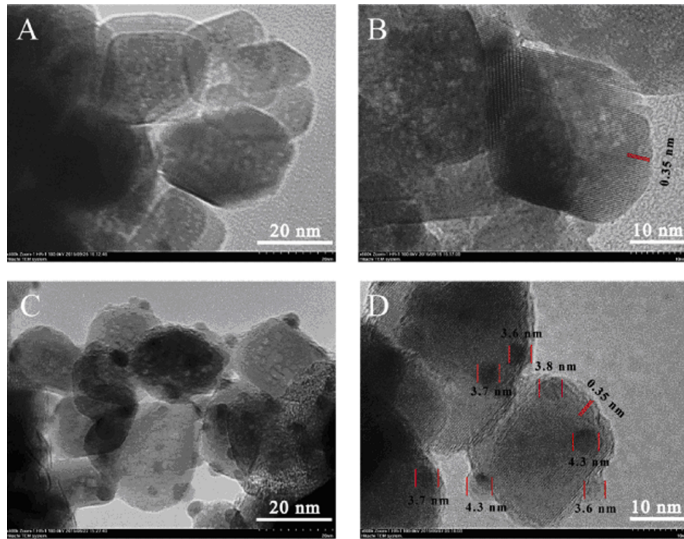


图 7 (A,B)纯 TiO₂ 纳米粒子与(C,D)负载碳量子点 TiO₂ 杂化纳米粒子 TEM 照片

Figure 7 TEM images of (A, B) pure TiO₂ and (C, D) TiO₂ loaded with carbon quantum dots hybrid nanoparticles

综合上面所列举的研究实例,我们利用 PVA 聚合物本身丰富的羟基以及对水的亲和性,将 TiO₂ 负载于 PVA 基体,一方面,解决了纳米 TiO₂ 颗粒回收利用的问题;另一方面,利用水对 PVA 的溶胀作用,便于杂化材料体相内部的 TiO₂ 的光催化作用得以发挥,使负载型 TiO₂ 的光催化活性相较于其分散状态不发生明显衰减。我们还根据 PVA 本身在热的作用下可发生分子链间的脱水交联并形成共轭结构这一特性,在 TiO₂ 表面生成共轭结构的负载(共轭包覆或聚合物量子点负载),使 TiO₂ 的光催化活性被大

幅度提高,探究发现化学键提高了两组分间的电子传输,可有效改善杂化材料光催化活性,具有重要的指导意义。

我们还尝试直接将 TiO_2 负载于织物、纤维材料的表面,利用 TiO_2 的光催化作用,得到具有自清洁特性的服装面料^[31]。由于 TiO_2 被固定于聚合物的表面,因此其光催化作用受到光遮蔽影响较小,同时表面层固定的 TiO_2 还可赋予织物抗菌杀菌的特性,此方面研究的难点在于提高 TiO_2 与织物之间的结合力^[32]。周顺利等^[33,34] 首先使用 PVA 对 TiO_2 表面进行共轭包覆改性得到 PVAD-g- TiO_2 ^[28],利用紫外辐照对 PA6 织物表面进行活化,引入极性基团,之后再通过超声辅助的方法将 PVAD-g- TiO_2 负载于 PA-6 织物的表面,如图 8 所示^[34]。通过红外、光电子能谱和元素分析可知,纳米 TiO_2 颗粒与紫外辐照后的布料表面的活性基团生成 Ti—O—C 化学键,从而提高了二者的结合力;进一步的实验表明,负载纳米 TiO_2 的尼龙(PA6)面料不仅具有良好的可循环使用的光催化降解污染物能力,还同时具备优异的紫外防护性能和抗菌性能;另外,由于织物表面负载的 TiO_2 纳米粒子后具有粗糙的微纳结构,因此布料具有了超疏水表面特性。之后,杨梓薇等^[35] 通过相似的方法将纳米二氧化钛负载到了棉织物表面,纳米粒子与织物间同样具有较强的结合力,在重复洗涤多次后,纳米负载物仍能较好地保留在织物表面。

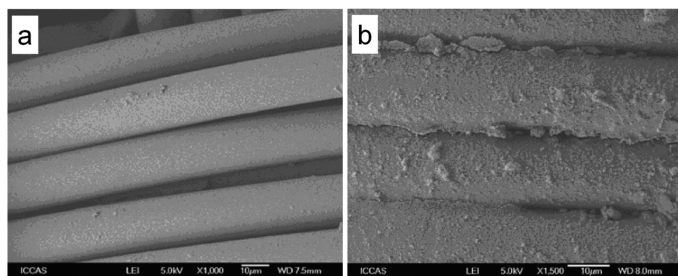


图 8 负载 PVAD-g- TiO_2 纳米粒子前(a),后(b)PA6 纤维表面形貌特征

Figure 8 The surface morphology of PA6 fibers before (a) and after (b) the loading of PVAD-g- TiO_2 nanoparticles

2 聚合物光稳定与降解

光氧化降解是聚合物材料性能劣化的主要原因之一^[36,37]。可照射到地球表面的紫外光能量(290nm~400nm)与有机聚合物结构中常见的 C—O、C—C 等键能相当,尽管这部分紫外光仅占太阳光能量 5%左右,但亦足以使聚合物材料中的化学键被破坏。多数聚合物材料在长期的太阳光照射下,加上大气中的氧分子的氧化作用,会发生老化降解,即发生光氧化^[7]。不同的聚合物材料由于分子结构及聚集态结构的差异,其光氧化过程会遵循不同的反应路径。但一般认为,一个老化降解反应链过程应该包括引发反应阶段、增长阶段和终止阶段。在链引发阶段聚合物分子吸收光能产生强氧化作用的碳自由基和碳氧自由基;增长阶段,引发产生的自由基进一步破坏高分子链结构,产生更多的反应性自由基;而终止方式主要为自由基之间的偶合反应。

TiO_2 具有很好的紫外线吸收屏蔽性能,工业上对 TiO_2 粉体进行包覆处理,可以阻隔其与聚合物材料的直接接触,从而杜绝 TiO_2 催化降解聚合物基体;而 TiO_2 仍保持吸收紫外线的特性,吸收紫外光线后,受激发的跃迁电子则通过热弛豫的方式使能量耗散,通常添加了此种 TiO_2 的聚合物制品的抗老化性均可得到增强。然而,传统工业中得到的钛白粉均为微米级别尺寸,添加到塑料制品中,可能会使材料的韧性下降,透明度受到严重影响。而添加使用纳米尺寸的 TiO_2 不但可以提高塑料的抗老化性和保色性,还可以大幅度提高塑料的韧性指标,另外,控制粒子尺寸将有望得到可用于透明聚合物基体的超细 TiO_2 微粒。目前,金红石纳米 TiO_2 已广泛用于防晒护肤化妆品,纳米尺寸粒度可使膏体更加细腻。因此,纳米 TiO_2 作为一种新型的抗紫外线功能粉体具有广泛的市场应用前景。其中,金红石型纳米 TiO_2 由于性质稳定、折射率高和相对较低的光催化活性而成为一种理想的紫外线屏蔽剂。

孟祥福等^[38]通过改进的溶胶-凝胶法制备了有机可溶性 TiOX 干凝胶(一种 TiO₂ 前驱体),在水热条件下,无定型的 TiOX 干凝胶可以转化为锐钛矿型 TiO₂。我们利用 TiOX 干凝胶本身在有机溶剂中优异的溶解性,通过溶液混合铺膜法制备得到了 TiO₂/PMMA 透明杂化薄膜,从图 9 中的透射电镜照片可看到,TiO₂ 纳米粒子在薄膜中的分散优异,因而该复合薄膜在可见光区表现为很高的光学透明性,在紫外区表现为强烈的紫外吸收特性,如图 9 紫外可见透过光谱所示;同时研究还发现,在较低添加量时,PMMA/TiO₂ 纳米复合薄膜的热稳定性得到提高,因此,高透明的 PMMA/TiO₂ 纳米复合薄膜可以作为紫外光屏蔽材料使用^[39]。

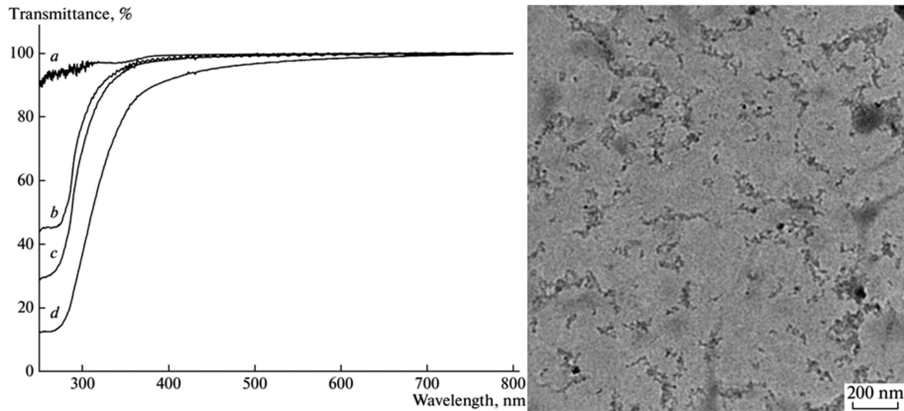


图 9 左:10 μm 厚(a)纯 PMMA 薄膜和(b) 0.5%(wt), (c) 1.0%(wt), and (d) 3.0%(wt) TiO₂ 添加量的 PMMA/TiO₂ 杂化薄膜的紫外可见透过光谱;右:3.0%(wt) PMMA/TiO₂ 的 TEM 照片

Figure 9 Left: The UV-Vis transmission analysis of (a) pure PMMA film and PMMA/TiO₂ hybrid film with (b) 0.5%(wt), (c) 1.0%(wt), and (d) 3.0%(wt) TiO₂. (film thickness: 10 μm); Right: Distribution of TiO₂ in 3.0%(wt) PMMA/TiO₂ by TEM

张军华等^[40, 41]通过溶胶-凝胶和电纺丝技术相结合的方法制备得到了 TiO₂/PMMA 纳米杂化材料。纳米二氧化钛粒径约 5nm 且在 PMMA 纤维基体中分散均匀;研究发现,原位方法制备的锐钛矿型杂化纳米纤维具有更强的紫外吸收性能,这可能与纳米粒子在 PMMA 基体中优异的分散性有关。二氧化钛表面未反应的羟基与 PMMA 的酯羰基之间存在氢键作用,有效地抑制了杂化材料的相分离。对于 TiO₂/PMMA 纳米杂化体系,我们还利用正电子湮灭技术深入研究了纳米粒子杂化对聚合物 PMMA 自由体积属性和热性能的影响。研究发现,与 P25 填料和 PMMA 直接共混得到的复合材料不同,原位生长法得到的杂化纤维其 o-Ps 强度随着原位生长二氧化钛浓度的增加并不呈现线性降低的关系,而是出现负的偏差。这主要是因为复合纤维中羟基的存在,作为电子捕获剂抑制了 o-Ps 的形成。而且,二氧化钛纳米粒子的残余羟基主要位于二氧化钛表面,与前驱体中羟基主要位于无机相内部相比,表现出更强的抑制效应。更进一步地,同样的杂化体系中,我们还研究了聚合物基体对二氧化钛纳米粒子生长的限制作用^[42],发现聚合物体系的空间阻隔作用以及微观的“polymer capping”作用使得锐钛矿型二氧化钛的生长受到限制。这种限制作用随着前驱体含量的增加不断减弱,通过实验数据的拟合,推断当前驱体含量达到 51.8%(wt)时,这种聚合物限制作用将消失。

上面的研究中,我们利用纳米 TiO₂ 超细粒径实现了其在透明聚合物材料 PMMA 中的应用,复合薄膜表现出优异的可见光透明性,而对紫外光具有很好的屏蔽作用,有望用于光学器件保护膜等领域。金红石二氧化钛本身常被用作作为一种耐候性添加剂,但当其粒径控制在纳米尺寸,它在塑料或涂料制品中的抗老化作用的研究很少。陈景等^[43]通过水热法制备得到了铁掺杂金红石型 TiO₂ 纳米棒并用 SiO₂ 进行包覆,XRD 和透射电镜 TEM 表征证实了所得纳米颗粒的组成结构与核壳形貌,氨基硅烷改性、抗氧化剂接枝、二氧化硅包覆改性的纳米二氧化钛分别通过熔融或溶液共混法加入到 PP 基体中。结果发现:无

机纳米粒子在 PP 热氧老化过程中具有遮蔽作用,可阻滞氧在 PP 基体中的扩散,抑制 PP 降解反应,改善了 PP 耐热氧老化性能,较好地保持 PP 力学性能。另外,二氧化硅包覆的纳米二氧化钛和氨基硅烷改性的纳米二氧化钛可以在一定程度上抑制 PP 材料的光氧降解,而适量铁掺杂的纳米二氧化钛则加速了 PP 材料的光氧降解。

纳米二氧化钛的晶体类型以及晶体结构中杂质原子的掺杂可能会对聚合物的老化行为产生一定的影响,因而在 TiO₂ 纳米晶体生长与控制方面进行了研究。蒋新伟等^[44, 45]改变纳米二氧化钛制备所用的钛源,并对比探讨了制备过程中加入不同类型的酸对最终二氧化钛晶体类型的影响,发现不同种类酸会与钛前驱体形成不同形式的配位结构,从而影响钛前驱体单元间的偶合方式,进而对最终晶体结构产生影响。其机理推测如图 10 所示。结果得到,盐酸环境和 Fe 掺杂有利于金红石相的形成;而硫酸环境或者 Al 掺杂则容易得到锐钛矿型产物;温度对产物晶型无影响,过低时产物容易发生聚集,较高时可以得到分散较好的产物。陈哲明等^[46]通过改变二氧化钛制备过程中 FeCl₃ 的使用量,研究探讨了金红石型二氧化钛纳米棒形貌控制的机理,认为 FeCl₃ 水解形成的 β-FeOOH 纳米颗粒可起到阻隔作用,在二氧化钛纳米晶体生长的前期可以有效抑制晶核间的团聚,从而制备得到单根分散的金红石纳米棒,见图 11;也是由于 FeCl₃ 水解产生的酸性环境,促进了纯金红石晶相的生成。而当反应过程中不使用 FeCl₃ 时,则得到金红石与锐钛矿混晶结构的二氧化钛且发生严重团聚。

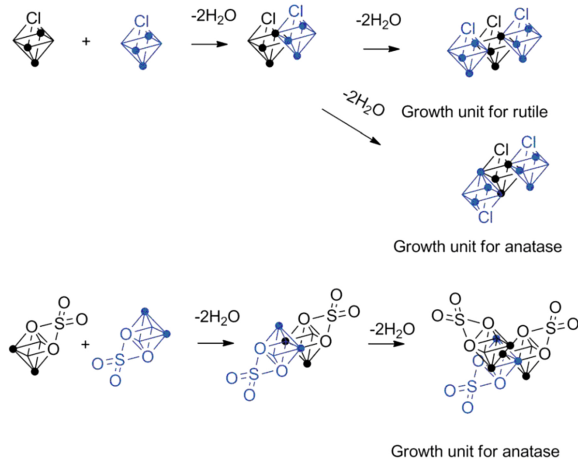


图 10 在盐酸 HCl 和硫酸 H₂SO₄ 环境中钛前驱体结构单元的组合作用机制推测
Figure 10 Possible formation processes of growth units under HCl and H₂SO₄ conditions

我们研究了金红石纳米 TiO₂ 在不同聚合物基体中的抗光老化作用。齐琳等^[47]将制备得到的金红石 TiO₂ 纳米棒进行 SiO₂ 包覆得到复合纳米粒子 CST,通过熔融共混添加到聚丙烯 PP 中并热压,得到复合薄膜样品。研究表明,与球形纳米 TiO₂ 相比,TiO₂ 纳米棒有更大的比表面积、更优异的紫外屏蔽性、在聚合物中的分散性更好,表现出更高的光稳定化效果,可用作一种高效的聚丙烯用紫外吸收剂,有效提高聚丙烯薄膜的紫外屏蔽性和光稳定性。

进一步的研究表明,作为新型无机纳米紫外吸收剂,表面改性的金红石型二氧化钛纳米棒与以 C944 为代表的受阻胺类光稳定剂复配使用,具有明显的协同作用。且 CST/C944 协同效果优于球形金红石型纳米二氧化钛与 C944 组成的稳定体系 CS-E50/C944,也优于传统聚烯烃用有机受阻酚类光吸收剂与 C944 组成的稳定体系 T328/C944^[48]。新型光稳定体系 CST/C944 用于稳定化聚丙烯厚制品时,区别于传统 T328/C944 体系,可以有效地抑制聚丙烯表面微裂纹的发展,进而将聚丙烯厚制品的光氧化降解限制在样条近表面极浅的区域,对内部基体起到很好的保护作用,从而其力学性能得到较好的保持,见图 12。另外,新型光稳定系统 CST/C944 对低密度聚乙烯薄膜和厚制品也具有良好的光稳定化效果,有利

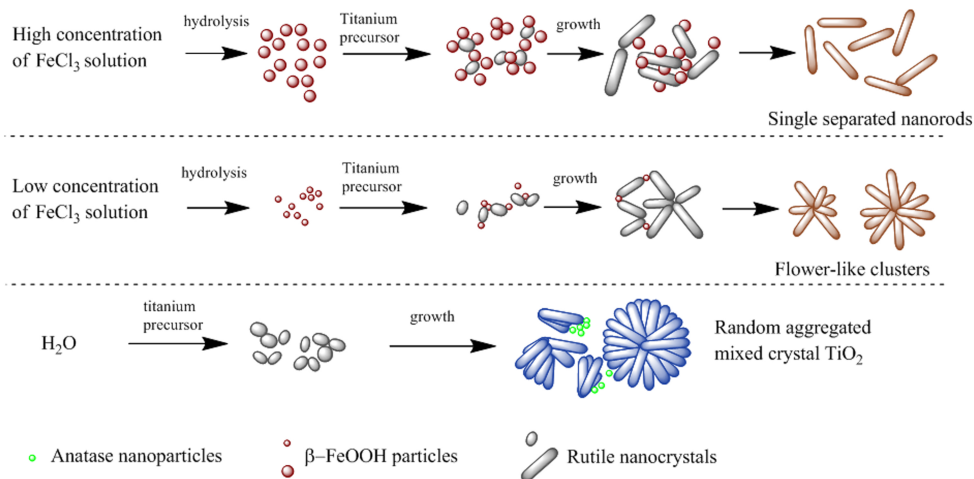


图 11 预先生成 β -FeOOH 控制金红石纳米棒形貌机理图

Figure 11 Morphology controlling mechanism illustration of rutile TiO_2 nanorods by pre-formed β -FeOOH

于材料力学性能的保持^[37]。添加 CST,可在一定程度上提高低密度聚乙烯材料的刚性、热稳定性;对于聚乙烯薄膜紫外屏蔽性能的提高较为明显。

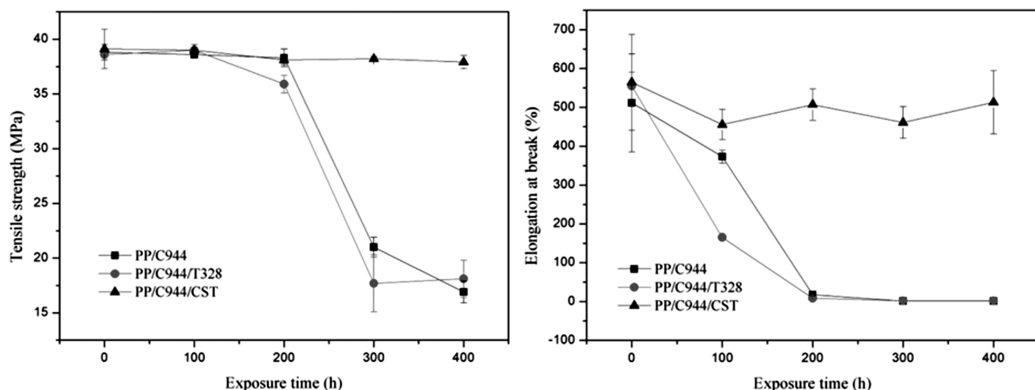


图 12 聚丙烯及聚丙烯复合材料拉伸性能随辐照时间的变化

Figure 12 The tensile properties of polypropylene and polypropylene composites changed with irradiation time

另外,李根等^[49]研究探讨了 CST 复合纳米粒子在聚乳酸 PLA 中应用。研究发现,CST 在 PLA 中分散较好,且提高了 PLA 的热分解温度,对 PLA 的结晶起到异相成核作用;PLA/CST 纳米复合材料薄膜在保持较高可见光透过率的同时具有优异的紫外线屏蔽性能;同时,CST 的加入,使 PLA 在 90℃ 和 100℃ 下拉伸时能够获得较高的结晶度和取向度(见图 13)。

TiO_2 还是 PET 中最常用的添加剂,如 TiO_2 在 PET 纤维生产中经常用作消光剂和成核剂, TiO_2 的加入能够改善 PET 的结晶性能、力学性能、防紫外性能和染色性能^[50]。李根等^[51]采用熔融共混制备了 PET/ TiO_2 纳米复合材料,通过对比使用不同表面改性方法得到的纳米 TiO_2 ,进一步证实了纳米粒子表面特性对于其在聚合物基体中的分散性以及复合材料光稳定性的影响。研究发现,未表面改性的纳米 TiO_2 在 PET 中发生了明显的团聚,且辐照老化实验得到,纯纳米 TiO_2 加速 PET 的紫外光老化,而 SiO_2 @ TiO_2 核壳复合纳米粒子和表面接枝 WD-10 的 TiO_2 在 PET 中分散均匀,并且 PET 的抗光老化性能均得到一定程度增强。

对于长期室外使用的高分子材料,我们希望提高其抗光老化效果来延长其使用寿命,而对于某些一

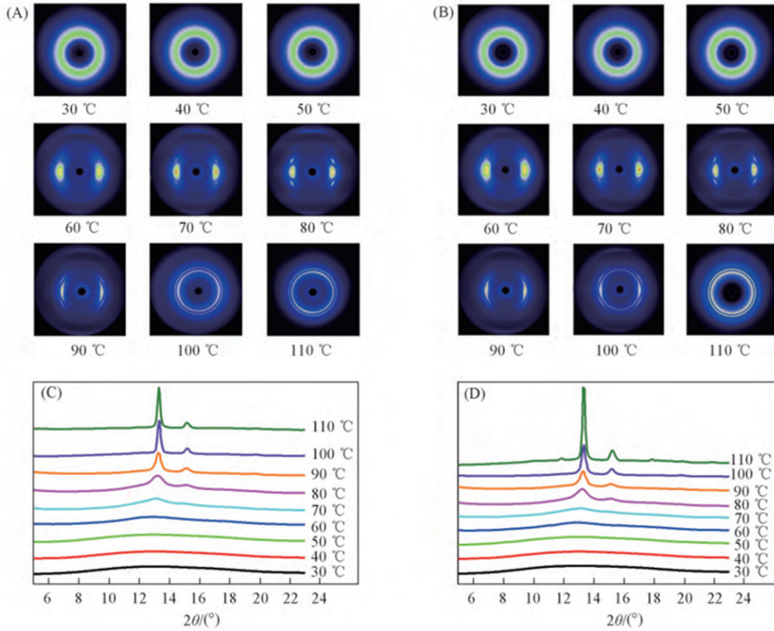


图 13 不同温度下拉伸后的(A,C) PLA 及(B,D) PLA/(SiO₂@TiO₂)纳米杂化材料所对应的 2D-WAXS 曲线和 1D-WAXS 曲线

Figure 13 2D-WAXS and 1D-WAXS curves of stretching (A, C) PLA and (B,D) PLA/(SiO₂@TiO₂) nanohybrid samples under different temperature

次性塑料制品,我们更希望这类高分子材料在自然环境中能够快速降解,以减少白色污染对环境造成的影响。因此,我们尝试利用 TiO₂ 的光催化作用,将其应用于聚合物制品,制备得到一种可光降解的聚合物二氧化钛纳米杂化材料^[52]。孟祥福等^[53]通过溶胶-凝胶法在有机改性蒙脱土表面负载生长锐钛矿型 TiO₂ 纳米颗粒,实验采用 SiO₂/TiO₂ 共沉积负载的方法,SiO₂ 可有效避免纳米 TiO₂ 的团聚,减小纳米 TiO₂ 粒径并使之分散地负载于有机蒙脱土表面(见图 14);同时有机蒙脱石是一类非常有效的吸附载体,载体的高吸附特性可以起到富集有机物质的作用,缩短有机物质向光活性中心接近的扩散程,因此所得纳米复合催化剂具有较强的光催化活性,尤其对于溶液中有有机污染物浓度较低时,有机蒙脱土的吸附作用可便于富集污染物,加速降解。以此工作为基础,我们尝试将纳米复合催化剂分别添加到聚丙烯及聚乙烯中,制备得到了可快速光降解的杂化薄膜材料^[54]。有机蒙脱石为载体抑制了有效光催化组分的团聚,提高了纳米 TiO₂ 和聚合物基体的界面结合力,从而大幅提高杂化材料的光降解速率。光降解导致聚合物分子链断裂,分子量降低,从而可以被进一步生物降解,为制备环境友好型聚合物纳米杂化材料提供了可行性。

3 总结与展望

本文综述了课题组在聚合物二氧化钛纳米杂化材料应用于聚合物负载光催化剂、聚合物防老化、聚合物光致降解等方面的研究进展。聚合物负载光催化剂使纳米 TiO₂ 的回收循环使用性得到了改善,特定结构的聚合物还可用于提高纳米 TiO₂ 的光催化活性,为 TiO₂ 的实际应用提供更丰富的设计性与可能性。下一步的发展方向是在进一步提高聚合物负载光催化剂纳米 TiO₂ 的光催化活性的同时,保证聚合物本身的稳定性和长期循环使用性能;另外,表面惰性包覆的纳米 TiO₂ 在提高聚合物光稳定性方面具有其独特的优势,如不易迁移和耐流失性等;将高催化活性的纳米 TiO₂ 复合到聚合物体系得到可光降解塑料,也为解决白色污染问题提供一种可能方案。总之,纳米 TiO₂ 作为一种功能性的光响应无机

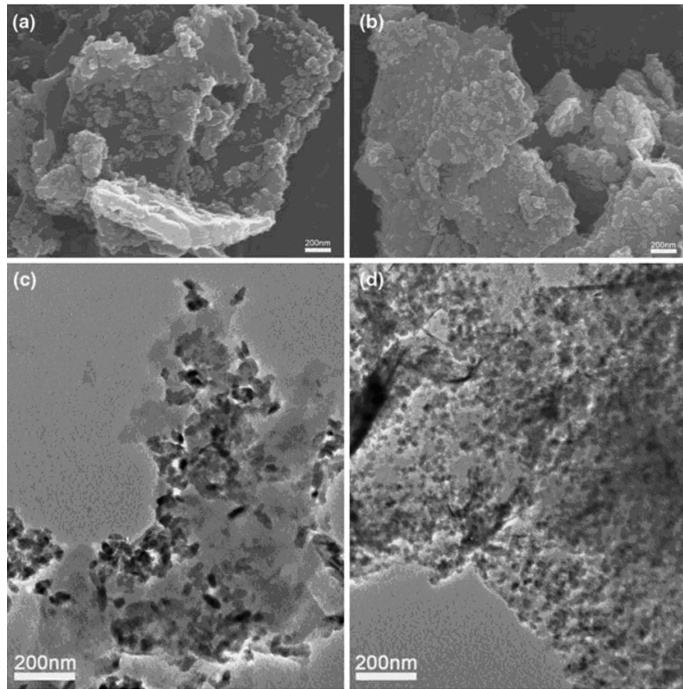


图 14 OMMT-TiO₂ (a, c)和 OMMT-SiO₂-TiO₂ (b, d)的扫描电镜与透射电镜照片
Figure 14 SEM and TEM images of (a, c) OMMT-TiO₂ and (b, d) OMMT-SiO₂-TiO₂

半导体纳米材料,它在聚合物材料体系中的应用前景广阔,存在很大研究空间。

参考文献:

- [1] Braun J H, Baidins A, Marganski R E. *Prog Org Coat*, 1992, 20(2): 105~138.
- [2] Fujishima A, Honda K. *Nature*, 1972, 238:37.
- [3] Chen X, Mao S S. *Chem Rev*, 2007, 107(7): 2891~2959.
- [4] Hanaor D AH, Sorrell C C. *J Mater Sci*, 2011, 46(4): 855~874.
- [5] Diebold U. *Surf Sci Rep*, 2003, 48(5/8): 53~229.
- [6] Chae Y, An Y J. *Environ Pollut*, 2018, 240: 387~395.
- [7] 刘鹏,王峰,陈娟,丁艳芬,张世民,阳明书, *高分子通报*, 2016, 09:99~114.
- [8] Peña J, Vallet-Regí M, San Román J. *J Biomed Mater Res*, 1997, 35(1): 129~134.
- [9] Laoutid F, Bonnaud L, Alexandre M, Lopez-Cuesta JM, Dubois P. *Mat Sci Eng R*, 2009, 63(3): 100~125.
- [10] Reddy K R, Nakata K, Ochiai T, Murakami T, Tryk D A, Fujishima A. *J Nanosci Nanotechnol*, 2010, 10(12): 7951~7957.
- [11] Aoyagi M, Funaoka M. *J Photoch Photobio A*, 2004, 164(1): 53~60.
- [12] Konstantinou I K, Albanis TA. *Appl Catal B-Environ*, 2004, 49(1): 1~14.
- [13] Tong H, Ouyang S, Bi Y, Umezawa N, Oshikiri M, Ye J. *Adv Mater*, 2012, 24(2): 229~251.
- [14] Cong Y, Zhang J, Chen F, Anpo M. *J Phy Chem C*, 2007, 111(19): 6976~6982.
- [15] Ludin N A, Al A M, Bakar M A, Kadhum A AH, Sopian K, Abd Karim N S. *Renew Sust Energ Rev*, 2014, 31: 386~396.
- [16] Zhang H, Zong R, Zhao J, Zhu Y. *Environ Sci Technol*, 2008, 42(10): 3803~3807.
- [17] Bessekhoud Y, Robert D, Weber J V. *Catal Today*, 2005, 101(3): 315~321.
- [18] Zhang J, Wang X, Xia P, Wang X, Huang J, Chen J, Louangsouphom B, Zha J. *Res Chem Intermed*, 2016, 42(6): 5541~5557.
- [19] Sun P, Xue R, Zhang W, Zada I, Liu Q, Gu J, Su H, Zhang Z, Zhang J, Zhang D. *Catal Today*, 2016, 274: 2~7.
- [20] Marcos PS, Marto J, Trindade T, Labrincha JA. *J Photoch Photobio A*, 2008, 197(2): 125~131.
- [21] Zhang X, Zhou M, Lei L. *Carbon*, 2006, 44(2): 325~333.
- [22] Hu G, Meng X, Feng X, Ding Y, Zhang S, Yang M. *J Mater Sci*, 2007, 42(17): 7162~7170.
- [23] 胡广君. 碳纳米管/聚酯纳米复合材料的制备、结构与性能研究. 北京:中国科学院化学研究所, 2007.

- [24] Meng X, Luo N, Cao S, Zhang S, Yang M, Hu X. *Mater Lett*, 2009, 63(16): 1401~1403.
- [25] 孟祥福. 聚合物/二氧化钛纳米复合材料及其功能性研究. 北京: 中国科学院化学研究所, 2008.
- [26] 王峰, 孟祥福, 文斌, 张军华, 丁艳芬, 张世民, 赵进才, 刘绍仁, 阳明书. *科学通报*, 2010, 55(19): 1873~1878.
- [27] Lei P, Wang F, Gao X, Ding Y, Zhang S, Zhao J, Liu S, Yang M. *J Hazard Mater*, 2012, 227~228: 185~194.
- [28] Lei P, Wang F, Zhang S, Ding Y, Zhao J, Yang M. *ACS Appl Mater Inter*, 2014, 6(4): 2370~2376.
- [29] 雷萍. 聚合物/二氧化钛纳米杂化材料的制备及其光催化性能的研究. 北京: 中国科学院大学, 2013.
- [30] Li G, Wang F, Liu P, Chen Z, Lei P, Xu Z, Li Z, Ding Y, Zhang S, Yang M. *Chemosphere*, 2018, 197: 526~534.
- [31] Yuranova T, Mosteo R, Bandara J, Laub D, Kiwi J. *J Mol Catal A: Chem*, 2006, 244(1): 160~167.
- [32] 周顺利, 王峰, 熊祖江, 王锐, 杨春芳, 张秀芹, 阳明书. *高分子通报*, 2017, 04: 9~18.
- [33] Zhou S, Wang F, Balachandran S, Li G, Zhang X, Wang R, Liu P, Ding Y, Zhang S, Yang M. *RSC Adv*, 2017, 7(83): 52375~52381.
- [34] 周顺利. 基于纳米 TiO₂ 的光催化自清洁面料的研究. 北京: 北京服装学院, 2016.
- [35] 杨梓薇, 周顺利, 王锐, 王峰, 姜延, 张秀芹. *高等学校化学学报*, 2017, 38(10): 1880~1887.
- [36] Hodge IM. *Science*, 1995, 267(5206): 1945~1947.
- [37] 齐琳. 金红石型二氧化钛纳米棒的制备及其对聚烯烃的光稳定化作用. 北京: 中国科学院大学, 2014.
- [38] Meng X, Qi L, Xiao Z, Gong S, Wei Q, Liu Y, Yang M, Wang F. *J Nanopart Res*, 2012, 14(10): 1176.
- [39] Meng X, Zhang Z, Luo N, Cao S, Yang M. *Polym Sci Ser A*, 2011, 53(10): 977.
- [40] Zhang J, Yang M, Maurer FHJ. *Macromolecules*, 2011, 44(14): 5711~5721.
- [41] Zhang J, Maurer FHJ, Yang M. *J Phys Chem C*, 2011, 115(21): 10431~10441.
- [42] 张军华. 原位制备聚合物——无机纳米复合纤维及其结构性能研究. 北京: 中国科学院研究生院, 2011.
- [43] Chen J, Yang M. *J Am Ceram Soc*, 2011, 94(10): 3547~3551.
- [44] Jiang X, Wang F, Li G, Qi L, Liu P, Ding Y, Zhang S, Yang M. *RSC Adv*, 2015, 5(76): 62160~62166.
- [45] 蒋新伟. 金红石纳米二氧化钛的制备及其在聚氯乙烯高值化中的作用. 北京: 中国科学院大学, 2015.
- [46] Chen Z, Wang F, Balachandran S, Li G, Liu P, Ding Y, Zhang S, Yang M. *Nanotechnology*, 2018, 29(12): 125602.
- [47] Qi L, Ding Y, Dong Q, Wen B, Wang F, Zhang S, Yang M. *J Appl Polym Sci*, 2014, 131(16): 1107~1117.
- [48] Qi L, Ding Y F, Dong Q, Wen B, Liu P, Wang F, Zhang S. *Chin J Polym Sci*, 2014, 32(7): 834~843.
- [49] 李根, 王锐, 王峰, 梁宁宇, 朱志国, 张秀芹, 阳明书. *高等学校化学学报*, 2015, 36(10): 2024~2033.
- [50] 李根, 王峰, 王锐, 张秀芹, 阳明书. *高分子通报*, 2015, 7: 7~16.
- [51] 李根. TiO₂ 纳米棒的制备、修饰及其在 PLA 和 PET 中的应用. 北京: 北京服装学院, 2015.
- [52] Wang J, Xie J, Zong C, Han X, Zhao J, Jiang S, Cao Y, Fery A, Lu C. *ACS Appl Mater Inter*, 2017, 9(42): 37402~37410.
- [53] Meng X, Qian Z, Wang H, Gao X, Zhang S, Yang M. *J Sol-Gel Sci Technol*, 2008, 46(2): 195~200.
- [54] Meng X, Wang H, Qian Z, Gao X, Yi Q, Zhang S, Yang M. *Polym Composite*, 2009, 30(5): 543~549.

Research Progress of Polymer/Titanium Dioxide Nanohybrid Materials

CHEN Zhe-ming, WANG Feng*, GAO Chong, LIU Peng, CHEN Juan, DING Yan-fen,
ZHANG Shi-min, YANG Ming-shu*

(CAS Key Laboratory of Engineering Plastics, Institute of chemistry, Chinese academy of sciences,
Beijing 100190, China)

Abstract: Polymer/titanium dioxide nano-hybrid materials combine the advantages of different component materials. Improved comprehensive performance could be achieved and meet the material requirements in practical applications. In this paper, the research progress of our group on the design and preparation of polymer/titanium dioxide nano-hybrid materials was introduced in detail. The topic was focused on polymer supported photocatalysts and photodegradation and stability of polymers.

Key words: Polymer nano-hybrid materials; Titanium dioxide nanoparticles; Photocatalysis; Photo stabilization; Photo degradation