

聚乙烯醇多孔膜的制备及其对二氧化钛的负载研究

梁 亮,宋涌军,史 博*

(广东石油化工学院,化学工程学院,茂名 525000)

摘要:以聚乙烯醇(PVA)为聚合物基体,戊二醛为交联剂,乙酸为催化剂,聚乙二醇 6000(PEG-6000)为致孔剂,制备了聚乙烯醇多孔膜(porous PVA films, PPF 多孔膜);再将实验室自制的二氧化钛溶胶(TiO_2)负载于 PPF 多孔膜上,制备得到聚乙烯醇原位负载二氧化钛功能薄膜(PPF- TiO_2)。采用红外光谱、扫描电镜、分光光度计等分别考察了 PPF 多孔膜的交联条件、负载前后 PPF- TiO_2 功能薄膜的形貌,PPF- TiO_2 功能薄膜对甲基橙的去除率。研究结果表明,为制备适宜交联度及孔径的 PPF 多孔膜,戊二醛浓度为 5%(wt),PEG-6000 用量为 PVA 用量的 0.6 倍为宜;PPF 多孔膜对 TiO_2 负载的温度为 40℃,负载时间为 2h 能够获得负载量为 43% 的 PPF- TiO_2 功能薄膜。此外,PPF- TiO_2 功能薄膜比商品化 TiO_2 对甲基橙的降解率(100mg/L)更快,且具有可循环使用的优势。

关键词:多孔膜;二氧化钛;甲基橙;负载

引言

多孔材料作为一种优秀的功能结构材料,其应用囊括航空航天、医学、建筑、冶金、化工等多个领域,在生活的每个角落几乎都能看到多孔材料的使用。相对无机多孔材料而言,聚合物多孔膜具备聚合物的柔韧性,易于成型,在吸附、分离等污水处理、医疗等领域扮演重要角色,因此开发及拓展聚合物多孔膜的功能和应用范围具有重要的实际价值^[1]。

TiO_2 具有优异的白度和遮盖力,其较强的光催化活性使其在紫外线的激发下能降解类气相或液相有机物,如卤代烃、酚类、染料等^[2]。然而,如果将 TiO_2 直接分散于污染介质中存在二次回收、二次污染等问题。近年来已有较多的研究者将 TiO_2 以掺混、沉积等方式负载于各种功能基底表面以实现其催化、降解性能^[3,4]。

本文将 TiO_2 溶胶原位负载在自制的 PPF 多孔膜上,制备得到了 PPF- TiO_2 功能薄膜,初步研究了其对甲基橙的降解效果。本文制备的 PPF- TiO_2 功能薄膜为降解有机物提供了一种方法,为 PPF 多孔膜的后续功能化提供了一定的参考。

1 实验部分

1.1 实验原料

钛酸正丁酯(化学纯)、冰醋酸(分析纯)、PVA-124、戊二醛(50%水溶液)、PEG6000、 TiO_2 (60nm,锐钛型)、甲基橙、双氧水(30%)购自阿拉丁化学试剂有限公司,蒸馏水自制。

1.2 实验过程

1.2.1 PPF 多孔膜的制备及凝胶含量测定 将 1g 的 PVA 和不同质量的 PEG6000 加入到 15mL 的 90℃ 蒸馏水中加热至溶液呈均相后,冷却至 70℃,再向溶液中加入乙酸(1mL,质量浓度为 15%)和不同

10.14028/j.cnki.1003-3726.2017.07.007

收稿:2016-10-28;修回:2017-05-16;

基金项目:国家自然科学基金(51503044),广东省橡塑新型材料制备与加工工程技术中心开放基金;

作者简介:梁亮(1979—),男,实验师,从事有机-无机纳米复合材料方面的研究;

* 通讯联系人,E-mail: shibosut@163.com.

质量浓度(1.0%、2.5%、5.0%、7.5%、10.0%)的戊二醛溶液(2mL),将反应液置于磁力搅拌器上 70℃ 反应 25min。反应完毕后,将反应液倒入直径为 90mm 的培养皿内,70℃ 下干燥 3h,即可获得干燥的薄膜。将此干燥的薄膜取下后,室温下置于去离子水中浸泡 3 天,每隔 8h 更换一次去离子水,再于 105℃ 干燥至恒重即可得到 PPF 多孔膜,保存备用。

PPF 多孔膜凝胶含量测定:50mL 的三角瓶中准确称取 0.1g 的 PPF 多孔膜干燥试样,加入 25mL 的蒸馏水并密封三角瓶,室温下于振荡器中震荡 12h。振荡结束后,将未溶解的多孔膜滤出并在 105℃ 烘箱中烘至质量恒定(约 7h)且称量。PPF 多孔膜凝胶含量按下式计算:

$$\text{凝胶含量} = (\text{PPF 多孔膜浸泡后干重} / \text{PPF 多孔膜浸泡前干重}) \times 100\%$$

1.2.2 TiO₂ 水溶胶的制备 室温下将钛酸正丁酯、冰醋酸、去离子水以一定比例配成 A、B 两种溶液。A 液为钛酸正丁酯(前驱体)、冰醋酸(螯合剂)的混合液(二者物质量比为 1:5.5),B 液为冰醋酸(催化剂)和蒸馏水的混合液(二者物质量比为 1.66:90)。A 液在磁力搅拌下缓慢滴加(速度约为 40 滴/min)到 B 液中,滴加完毕后继续室温反应 1h。

1.2.3 PPF-TiO₂ 功能薄膜的制备 将 1.2.1 制备的 PPF 多孔膜(0.1g)加入到 15mL 的 TiO₂ 水溶胶中(制备过程见 1.2.2),分别在 30℃、40℃、50℃、60℃、70℃ 温度下吸附 1.5h,记录干燥后(105℃/7h) PPF-TiO₂ 功能薄膜最大重量者为最佳实验条件。

1.2.4 PPF-TiO₂ 功能薄膜对甲基橙的吸附实验 配制好的 10mL 甲基橙溶液(100mg/L, pH=3)中(注:每 10mL 甲基橙溶液含有 2mL 的双氧水),分别加入一定量的 TiO₂ 纳米粉体和自制的 PPF-TiO₂ 功能薄膜(TiO₂ 纳米粉体的重量=PPF-TiO₂ 功能薄膜中 TiO₂ 的重量),在三用紫外仪下照射不同时间。然后使用离心机离心 10min(转速为 3000r/min),取上清液,使用紫外分光光度计测出其吸光强度。将该吸光度带入绘制好的甲基橙的标准曲线中($Y=0.085X+0.0499$),获得对应吸光度的甲基橙溶液浓度,去除率的计算公式为:

$$\text{甲基橙的去除率} \% = [(\text{甲基橙起始浓度} - \text{甲基橙的残余浓度}) / \text{甲基橙起始浓度}] \times 100\%$$

1.3 分析测试

红外测试:采用 KBr 压片法, Nicolet 6700, 美国尼高力公司;扫描电镜(SEM)分析: S-3700N, 日本 HITACHI 公司。PPF 多孔膜和 PPF 多孔膜-TiO₂, 粘附于导电胶表面, 测试前样品喷粗金;紫外分析: 上海佑科 1810 紫外分光光度计。

2 结果讨论

2.1 戊二醛用量对 PVA 交联的影响

PVA 为水溶性聚合物,将其制备成多孔膜需要经过不溶化处理,本文采用戊二醛对 PVA 进行交联,其用量对 PVA 交联度产生影响^[5]。实验选取了 1%(wt)、2.5%(wt)、5%(wt)、7.5%(wt)和 10%(wt)浓度的戊二醛在 70℃ 对 PVA 进行了交联。由图 1 可见,戊二醛浓度为 1%(wt)、2.5%(wt)、5.0%(wt)、7.5%(wt)、10.0%(wt)时,获得的 PPF 多孔膜在 1383cm⁻¹和 3436cm⁻¹处醇羟基的特征吸收峰强度依次减弱,表明随着戊二醛用量的增加,PPF 多孔膜的交联度增加,对应的醇羟基吸收峰强度减弱。

表 1 列出了由不同质量浓度的戊二醛交联获得的 PPF 多孔膜经室温浸泡蒸馏水 12h 后的凝胶含量和外观情况。由表 1 可见,戊二醛浓度≤2.5%(wt)时,PPF 多孔膜较柔软,易破裂,表明交联度不足。而浓度为 10.0%(wt)的戊二醛所制得的 PPF 多孔膜在相同的浸泡蒸馏水实验中性脆,易断裂,为过度交联引起的。戊二醛浓度为 5.0%(wt)、7.5%(wt)的 PPF 多孔膜在浸泡蒸馏水后未见过度柔软和性脆等情况。总体而言,在 PPF 多孔膜凝胶含量测试中,戊二醛浓度为 5.0%(wt)、7.5%(wt)时获得的 PPF 多孔膜凝胶含量分别为 80.7%和 84.0%。综合图 1 和表 1 中的各项数据,本文选取 2mL 的 5.0%(wt)的

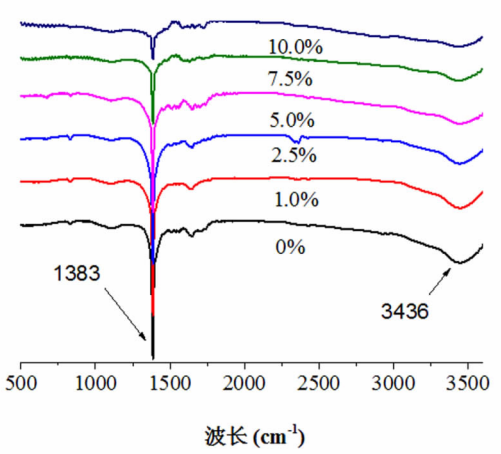


图 1 不同戊二醛浓度时 PPF 多孔膜的红外光谱图

Figure 1 IR spectrum of PPF 多孔膜 with different contents of glutaraldehyde

戊二醛为交联 PVA 制备 PPF 多孔膜的适宜用量。

表 1 不同戊二醛浓度时 PPF 多孔膜的凝胶含量及外观情况

Table 1 Gel content and appearance of PPF cross-linked with different concentrations of glutaraldehyde

戊二醛浓度/%	凝胶含量/% *	外观
0	0	全部溶解
1.0	58.5	柔软,易破裂
2.5	66.7	柔软,易破裂
5.0	80.7	柔软,不易破裂
7.5	84.0	柔软,不易破裂
10.0	87.4	柔软,易断裂

2.2 PEG-6000 致孔剂用量对 PPF 多孔膜表面形貌的影响

本文采用 PEG-6000 为致孔剂,观察了不同用量的 PEG-6000 制备的 PPF 多孔膜表观形貌和微观形貌,图 2 为 PPF 多孔膜的 SEM 微观形貌及其对应的数码相片。从图 2a 可见,未加入 PEG-6000 的 PPF 多孔膜不具备多孔形貌,为具有致密结构的交联膜;加入了不同用量的 PEG-6000 后,PPF 多孔膜呈现了不同的形貌。从图 2b、2c、2d 的 SEM 微观图和数码图片可见随着 PEG-6000 用量的依次增加,PPF 多孔膜变得逐渐蓬松且可见大孔结构。此外,当 PEG6000 用量为 0.4g 时(如图 2c 所示),该多孔薄膜的孔径细密,但仍有一些区域较密实且并未形成通孔结构;当 PEG 用量为 0.6g 时(如图 2d 所示),该多孔膜与图 2c 所示多孔膜相比,孔径大且具有通孔结构。此外,实验中还发现,当 PEG-6000 用量进一步增加到 0.8g 时,PPF 多孔膜具有肉眼可见的多孔结构,其孔径极大且不能够保持完整性,而图 2b、2c、2d 均没有此现象,说明当 PEG6000 的加入量为 0.8g 时,对薄膜具有破坏作用,阻碍了连续多孔结构的形成。因此后续实验中,确定 PEG6000 用量为 0.6g 为宜。

2.3 PPF 多孔膜负载 TiO₂ 的研究

本文制备的 PPF 多孔膜对 TiO₂ 进行了负载,研究了 TiO₂ 溶胶在不同负载温度、负载时间时负载于 PPF 多孔膜上的负载量。

2.3.1 温度对 PPF 多孔膜负载 TiO₂ 的影响 表 2 为 PPF 多孔膜在 30℃、40℃、50℃、60℃、70℃ 的条件下负载 TiO₂ 水溶胶 1.5h 后获得的 PPF-TiO₂ 功能薄膜的增重情况,实验结果见表 2。

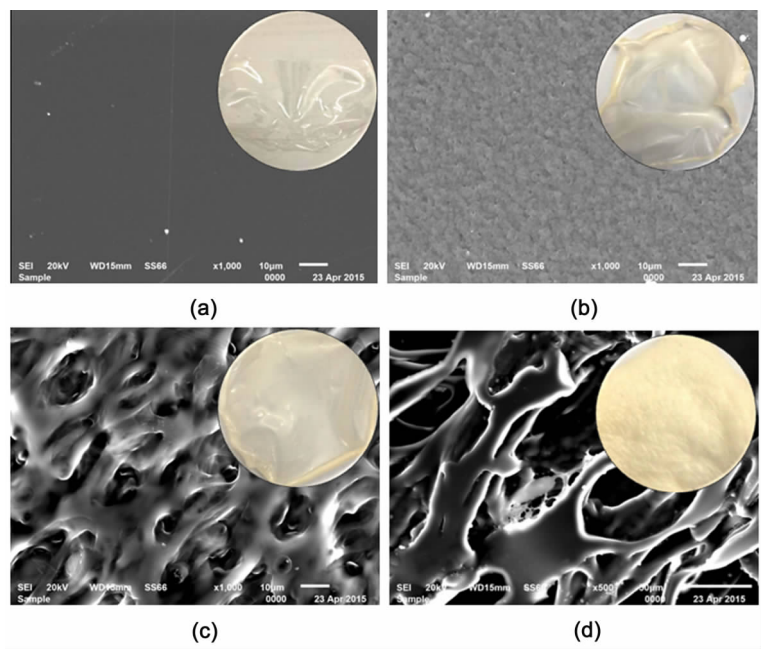


图 2 不同 PEG-6000 添加量的 PPF 多孔膜
(a)0g;(b)0.2g;(c)0.4g;(d)0.6g
Figure 2 Different amount of PEG-6000 in PPF 多孔膜
(a) 0 g; (b) 0.2 g; (c) 0.4 g; (d) 0.6 g

表 2 PPF 多孔膜在不同温度下对 TiO₂ 的负载
Table 2 Loading of PPF for TiO₂ under different temperature

编号	温度/℃	多孔薄膜初始重量/g	负载 1.5h 后水溶胶状态	吸附干燥后重量/g	增重百分比/%
1	30	0.103	溶胶	0.130	26.2%
2	40	0.102	溶胶	0.141	38.2%
3	50	0.101	凝胶	0.115	13.9%
4	60	0.102	凝胶	0.114	11.8%
5	70	0.102	凝胶	0.106	3.9%

由表 2 可见,当负载温度超过 50℃时,TiO₂ 水溶胶会变成凝胶而不利于负载;而从表 2 所列的 PPF-TiO₂ 功能薄膜增重的百分率结果分析,TiO₂ 为溶胶时(<50℃),PPF 多孔膜对 TiO₂ 的负载重量明显比凝胶时的负载重量要大。PPF 多孔膜在 30℃和 40℃时负载 1.5h 后,TiO₂ 水溶胶仍能保持溶胶状态,且负载温度为 40℃时获得的 PPF 多孔膜增重量最大,因此 PPF 多孔膜负载 TiO₂ 溶胶的温度 40℃为宜。

2.3.2 负载时间对 PPF 多孔膜负载 TiO₂ 的影响 PPF 多孔膜在不同时间内对 TiO₂ 溶胶具有不同的吸附量,因此形成的 PPF-TiO₂ 功能薄膜增重量随吸附时间的延长而发生变化。

从表 3 可见,随着负载时间的延长,PPF 多孔膜负载的 TiO₂ 越多,当负载时间<1.5h,PPF 多孔膜的 TiO₂ 负载量增加较快,在 1.5h 后 PPF 多孔膜的 TiO₂ 负载量增量变缓。综合考虑 TiO₂ 负载量与时间关系,负载时间 2h 为宜。图 3 为 PPF 多孔膜负载 TiO₂ 溶胶 2h,再经干燥后获得的 PPF-TiO₂ 功能薄膜的 SEM 图。图中明显可见 PPF 多孔膜在负载 TiO₂ 溶胶后,其表面形成了 TiO₂ 颗粒。

2.4 PPF-TiO₂ 功能薄膜用于水中甲基橙的降解研究

TiO₂ 在酸性(pH=3)的条件下对甲基橙有较好的降解效果,加入一定量的 H₂O₂ 可以起到加快其对甲基橙降解的催化效果,所以本实验 PPF-TiO₂ 功能薄膜降解甲基橙是在酸性和双氧水存在的条件下进行的^[6]。

表 3 PPF 多孔膜在不同负载时间下对 TiO₂ 的负载(40℃)
Table 3 Loading of PPF for TiO₂ under different length of time

编号	时间/h	多孔薄膜初始重量/g	吸附干燥后重量/g	增重率/%
1	0.5	0.101	0.115	13.9
2	1.0	0.102	0.128	25.5
3	1.5	0.102	0.141	38.2
4	2.0	0.101	0.145	43.6
5	2.5	0.103	0.148	43.7
6	3.0	0.101	0.146	44.6

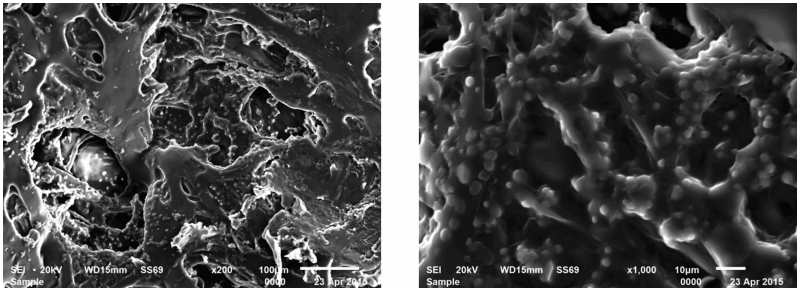


图 3 PPF-TiO₂ 的扫描电镜图
Figure 3 SEM images of PPF-TiO₂

能够降解水中有机物的 TiO₂ 主要是亲水型的锐钛矿晶型,但商品化的 TiO₂ 直接分散在水中进行有机物降解存在回收利用的损失问题。因此,本文将 TiO₂ 原位负载于 PPF 多孔膜上,并将其与同等重量的商品化纳米 TiO₂ 对甲基橙的降解进行了对比研究,计算得到的甲基橙去除效率如图 4 所示。由图 4 可见,负载了与商品化同样重量的 TiO₂ 的 PPF 多孔膜对于模拟的高浓度废水具有相对较高的去除率。

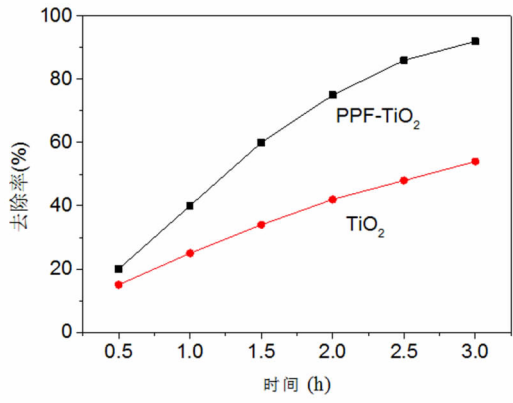


图 4 PPF-TiO₂ 功能薄膜和 TiO₂ 在不同时间内对甲基橙的去除率
Figure 4 The removal rate of PPF 多孔膜 TiO₂ and TiO₂ purchased to methyl orange

3 结论

本文制备了 PPF 多孔膜,并研究了其对 TiO₂ 的负载能力,初步探讨了 PPF-TiO₂ 功能薄膜对甲基橙的降解效果,通过研究获得的实验结论如下:

当戊二醛浓度为 5%(wt),用量为 2mL 时,制备得到的 PPF 多孔膜交联程度适宜,凝胶含量约为

80%；当 PEG-6000 用量为 PVA 基体用量的 0.6 倍时，获得的 PPF 多孔膜具有贯穿的通孔结构，有利于 PPF 多孔膜更好的负载 TiO₂。

PPF 多孔膜对 TiO₂ 溶胶的负载温度为 40℃，负载时间为 2h 时，PPF 多孔膜负载的 TiO₂ 量较多。在该条件下制备的 PPF-TiO₂ 功能薄膜对甲基橙的降解效果明显优于商品化 TiO₂ 的对甲基橙的降解效果。

然而，采用 PVA 作为基体材料制备的 PPF-TiO₂ 功能薄膜应用于水处理，在使用后如需进一步处理，则建议在非水体环境中降解，如采用热降解等交联聚合物降解的手段予以解决。

参考文献：

[1] 崔振宇. 聚偏氟乙烯多孔膜结构及其聚合物锂离子电池隔膜的性能. 杭州:浙江大学博士学位论文,2008.
[2] 赵琳, 高晗, 韦冰心, 王亭杰, 金涌. 化工学报,2013, 64(7):2454~2461.
[3] 牛彦静. 棉纤维负载二氧化钛光催化降解挥发性有机气体性能的研究. 沈阳:沈阳航空航天大学学位论文,2010.
[4] 张留学. 具有光催化活性的纳米 TiO₂ 复合抗菌纤维的低温制备及性能研究. 兰州:兰州大学博士学位论文,2006.
[5] 庄银凤, 朱仲祺, 王艳焰, 陈留伟, 朱爱鲜. 油田化学,1996,13(3):264~275.
[6] 张音波. TiO₂ 光催化降解甲基橙的试验及机理研究. 广州:广东工业大学硕士学位论文,2002.

Fabrication of Porous Poly (vinyl alcohol) Film to Loading Titanium Dioxide Sol

LIANG Liang, SHONG Yong-jun, SHI Bo*

(College of Chemical And Environmental Engineering , Guangdong University of Petrochemical Technology ,
Maoming 525000, China)

Abstract: Porous poly(vinyl alcohol) (PVA) films (PPF) were prepared that PVA was used as matrix, glutaraldehyde was used as cross-linking agent, acetic acid was used as catalyst and polyethylene glycol 6000 (PEG-6000) was used as porogen, followed by loading titanium dioxide (TiO₂) on it to obtain PPF loaded with TiO₂ (PPF-TiO₂). Infrared spectrometry, scanning electron microscope and spectrophotometer were used to investigate the cross-linking conditions, microstructure shapes before and after loading TiO₂, and the degradability of PPF-TiO₂ to methyl orange. The results showed that PPF with appropriate cross-linked degree and pore sizes could be fabricated with 5% glutaraldehyde and PEG-6000 (0.6 times of the weight of PVA). The loading weight of PPF to TiO₂ reached 43% of the total weight when the loading temperature was 40℃ and loading time was controlled at 2h. Furthermore, the degradability of PPF-TiO₂ to methyl orange was faster than that of TiO₂ purchased.

Key words: Porous film; Poly(vinyl alcohol); Titanium dioxide; Loading