

偶联改性 TiO_2 在 PDMS 海绵体中的镶嵌型负载

刘海亮,孙阳艺,史鹤鹤,戚栋明

(浙江理工大学先进纺织材料与制备技术教育部重点实验室,杭州 310018)

摘 要: 纳米 TiO_2 经辛基三甲氧基硅烷(OTMS)硅烷锚固改性后与端乙烯基硅油、含氢硅油及 Karstedt 催化剂在甲苯介质中混合均匀,并加入蔗糖粒子模板后加热进行双组份硅油的硅氢加成反应;通过交联固化生成聚二甲硅氧烷(PDMS),浸泡去除蔗糖粒子模板后制得 PDMS/OTMS- TiO_2 复合海绵。红外和元素分析结果表明:OTMS 易锚固于纳米 TiO_2 粒子表面,且锚固密度可调。扫描电镜观察发现 TiO_2 以镶嵌形式负载于海绵体表面,且在高 TiO_2 含量时易在海绵体壁材表面堆积形成微纳结构。紫外可见分光光度计测量海绵体模板浸泡液中 TiO_2 含量结果显示:绝大部分 OTMS 改性 TiO_2 可牢固负载于聚硅氧烷海绵中。以氙灯模拟日光条件,发现所制海绵具有良好的光催化性能。

关键词: TiO_2 ; 锚固改性; 聚硅氧烷; 海绵; 光催化

中图分类号: O641-33

文献标志码: A

文章编号: 1673-3851(2017)03-0354-07

0 引 言

纺织印染行业废水排放量大,其中染料和助剂等有机组分对水环境的危害极大^[1-2],开展绿色环保新工艺处理印染废水的研究和工程化实践是当前极其重要的课题。光催化降解技术具有工艺简单、安全高效、反应条件温和等优点,是目前最为节能省电、最能实现无害化印染废水处理的绿色加工技术,适合用于降解印染废水中难去除的染料和助剂^[3-5]。

锐钛型纳米 TiO_2 是一种具有优良光催化性能的功能颗粒,在紫外光激发下可产生高能活性自由基切断有机物的 C—C 键,降解有机污染物。但由于其为纳米颗粒,在实际生产应用中容易团聚,且难以回收而易导致二次污染。目前将纳米 TiO_2 负载于金属玻璃陶瓷等无机载体来解决上述问题。Kouamé 等^[6]和 Hao 等^[7]将 TiO_2 均匀致密地负载在 SiC 海绵表面。Silva 等^[8]在不锈钢海绵上成功

负载 TiO_2 ,且由于金属海绵孔径较大,有利于染液流动,从而增加 TiO_2 与有机污染物的接触面积,有效提升光催化性能。由于 TiO_2 光催化所产高能活性自由基可切断有机物的 C—C 键,加速常见有机物载体的老化,目前以有机物为载体进行负载研究相对较少。

聚硅氧烷是一新型耐候性高分子材料。其主链为 Si—O—Si 键(460 kJ/mol),键能高于光催化产生的高能活性羟基自由基(402.7 kJ/mol)的能量^[9],因而用于负载锐钛型纳米 TiO_2 。Zhou 等^[10]将 TiO_2 与含氟聚硅氧烷复合,得到的自清洁复合膜具有良好的力学性能与耐候性能。Ding 等^[11]将改性聚硅氧烷与 TiO_2 共混复合,获得具有良好超疏水性能的自清洁聚硅氧烷/ TiO_2 纳米复合涂层。本课题组^[12-13]通过锐钛型钛溶胶与聚硅氧烷的复合成膜,制得一种 TiO_2 分散性和结合牢度良好的光催化复合膜。以上工作均着眼于将聚硅氧烷与 TiO_2 复合成膜,在进行涂层研究中有良好的效果。

而在实际废水处理过程中,则表现出明显的局限性:复合膜厚度大、比表面积低、膜内存在大量 TiO₂,而这些被包埋的光催化颗粒无法与有机污染物有效接触,因而其光催化性能不能得到充分发挥。

Zhang 等^[14]以市售白砂糖和白绵糖两种蔗糖粒子为模板,通过 1:1 比例混合,制得高孔隙率的聚硅氧烷海绵(PDMS 海绵),实验表明这种 PDMS 海绵体对有机物具有极强的吸附性能。受此启发,本课题组选择海绵状的聚硅氧烷作为锐钛型纳米 TiO₂ 的载体,期望通过海绵结构的高比表面积提高 TiO₂ 在载体中的裸露程度,同时借助聚硅氧烷海绵对有机污染物的强大吸附能力,实现载体与光催化剂在光催化过程中的协同降解作用。

1 材料与方法

1.1 实验试剂

端乙烯基硅油(vi-PDMS, Mn≈22300, 乙烯基含量 0.242%)购自深圳市联环有机硅材料有限公司;甲基含氢硅油(PMHS, Mn≈2500, 含氢量 1.547%)购自上海精纯试剂有限公司;八甲基环四硅醚(D₄)购自广州康固佳化工技术有限公司;Karstedt 催化剂(Bright 5000)购自佛山市顺德区宝晟贸易有限公司;粉体 TiO₂ (初级粒径 25 nm, P25)购自德固赛公司;辛基三甲氧基硅烷(OTMS)购自阿拉丁试剂(上海)有限公司;甲苯和无水乙醇(均为分析纯)购自杭州高晶精细化工有限公司;白砂糖和白绵糖为市售。

1.2 OTMS 锚固改性 TiO₂

将 1 g P25 型 TiO₂ 粉末超声分散于 200 mL 乙醇介质中(400 W 超声功率,超声 10 min,工作 5 s,间隔 5 s),加入辛基三甲氧基硅烷(OTMS)后于 50 °C 水浴中反应 6 h。之后对产物进行多次的离心-洗提实验^[15],以较彻底的去除其中的非锚固 OTMS,获得 OTMS 锚固改性 TiO₂。

1.3 PDMS/OTMS-TiO₂ 海绵的制备

参考高玉洁等^[12]方法对 viPDMS 和 PMHS 进行扩链处理,得到两种具有较优立体交联能力的 viPDMS-60(扩链反应中 D₄ 和 viPDMS 的摩尔比为 60:1)和 PMHS-90(扩链反应中 D₄ 和 PMHS 的摩尔比为 90:1)。

将 viPDMS-60、PMHS-90 和 OTMS 锚固改性 TiO₂ 加入分散介质甲苯中,剪切混合均匀后滴加少量 Karstedt 催化剂,再加入蔗糖粒子制孔剂,混合后

于 70 °C 下进行两组份硅油的硅氢加成反应,经 5 h 交联固化后取出置于蒸馏水中溶解去除其中的蔗糖粒子模板,制得 PDMS/OTMS-TiO₂ 复合海绵。

制备 PDMS/OTMS-TiO₂ 海绵的标准配方:viPDMS-60 和 PMHS-90 摩尔比 20:1, TiO₂ 用量为硅油总质量的 3%, Karstedt 催化剂用量为硅油总质量的 300 ppm, 甲苯用量为硅油总质量的 2 倍, 白砂糖与白绵糖的(质量比为 1:1)用量为硅油总质量的 16 倍。

1.4 PDMS/OTMS-TiO₂ 海绵光催化性能的测试

以罗丹明 B 为污染物,以 500 W 氙灯模拟日光条件,采用 XPA-7 型光催化仪(南京胥江机电厂)进行复合海绵光催化性能的测试,用紫外可见分光光度计(UV-VIS, 日本岛津公司 UV-2600 型)测试不同时刻下染液最大吸收波长处(554 nm)的吸光度,计算出不同时刻罗丹明 B 的降解率。染液浓度为 20 mg/L, 体系中复合海绵用量(TiO₂ 含量 3% wt)为 20 g/L。

1.5 表征分析

采用傅里叶变换衰减全反射红外吸收光谱仪(ATR-FTIR, 美国热电公司 Nicolet5700 型)对未改性 TiO₂、OTMS 锚固改性 TiO₂、扩链硅油及所制备海绵进行分子结构分析,测试波数范围为 600~4000 cm⁻¹。

采用元素分析仪(德国 Elementar 公司 vario micro cube 型)定量测量 OTMS 锚固改性 TiO₂ 中 C 元素的含量可计算得到 TiO₂ 颗粒表面锚固 OTMS 的质量,通过 Berendsen^[16] 方程可算得 TiO₂ 表面 OTMS 的表观锚固密度,计算公式如下:

OTMS 锚固密度 = 不可洗提 OTMS 的质量/数均分子量/(相应 TiO₂ 的质量/TiO₂ 的密度/单个 TiO₂ 的体积×单个 TiO₂ 的表面积)。

采用场发射扫描电镜(FE-SEM, 德国 Zeiss 公司 SUPRA55 型)观察蔗糖粒子模板及海绵的表面形貌;

采用索氏抽提法^[17]测量所制备 PDMS/OTMS-TiO₂ 海绵的凝胶率,选择聚硅氧烷的良溶剂甲苯作为抽提液,以此评估海绵的交联程度^[17],具体计算方法如下:

$$\text{凝胶率}/\% = \frac{\text{不可抽提复合海绵的干重}}{\text{加入复合海绵的干重}} \times 100.$$

采用紫外可见分光光度计(UV-VIS, 日本岛津公司 UV-2600 型)绘制蔗糖溶液中 P25 含量与紫外吸光度标准曲线,测定复合海绵浸泡液中 280 nm

处紫外吸光度,并根据标准曲线,计算出未牢固负载于聚硅氧烷海绵上的 TiO_2 含量。

2 结果与讨论

2.1 OTMS 锚固改性 TiO_2

由于 TiO_2 亲水性强,聚硅氧烷疏水性强,两者的相容性和结合牢度往往不强,所以需用硅烷对 TiO_2 表面进行亲油性改性。对改性样品进行多次的离心洗提实验,以较完全地去除非锚固部分 OTMS,相应样品的红外谱图如图 1 所示。从图 1 中可见,所用硅烷 OTMS 和改性 TiO_2 粉末在 $2850 \sim 3000 \text{ cm}^{-1}$ 和 $1000 \sim 1100 \text{ cm}^{-1}$ 两处有较强烈的吸收峰,而未改性 TiO_2 粉末在此两处无吸收。Teleki 等^[18] 研究结果表明: $2850 \sim 3000 \text{ cm}^{-1}$ 处为 C—H 键的伸缩振动峰,而 $1000 \sim 1100 \text{ cm}^{-1}$ 处为 Si—O 键的伸缩振动峰。与其它硅烷偶联剂分子一样,硅烷 OTMS 中的三个甲氧基易与纳米 TiO_2 粒子表面的大量羟基发生水解缩合反应,从而可根据设计需要而将 OTMS 高效地锚固在 TiO_2 粒子表面。

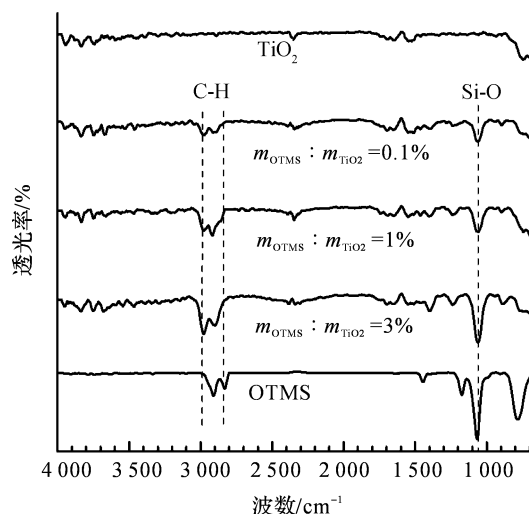


图 1 OTMS 锚固改性 TiO_2 傅里叶红外谱图

为进一步确定锚固于 TiO_2 表面 OTMS 的数量,用元素分析仪对其进行元素分析,通过测量 OTMS 改性 TiO_2 粉末中 C 元素的含量来标定 TiO_2 颗粒表面 OTMS 的表观锚固密度,结果如表 1 所示。从表 1 可进一步确认 OTMS 已锚固于 TiO_2 粒子表面,且随着 OTMS 加入量的增大, TiO_2 表面 OTMS 表观锚固密度也会随之增加,由此可通过控制 OTMS 的用量调节 TiO_2 粒子表面 OTMS 的表观锚固密度。

表 1 TiO_2 粒子表面 OTMS 的表观锚固密度

OTMS 加入量/ ($\text{g} \cdot (\text{g} \cdot \text{TiO}_2)^{-1}$)	0	0.001	0.010	0.030
OTMS 表观锚固密度/ ($\mu\text{mol} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{TiO}_2)^{-1}$)	0	0.09	0.30	0.56

2.2 PDMS/OTMS- TiO_2 海绵的形貌分析

为了解蔗糖粒子模板及 PDMS/OTMS- TiO_2 海绵的表观形貌,采用场发射扫描电镜对其进行形貌结构观察。两种蔗糖粒子模板形貌如图 2 所示。白绵糖粒子含有一定的水分,由图 2(a)可发现白绵糖粒子边缘趋于平滑,同时粒子间有部分接触,加热后水分挥发则会进一步加剧粒子间的相互衔接,因而可提高所制 PDMS 海绵孔间的贯通程度,从而有利于开孔结构的形成。而图 2(b)中白砂糖粒子含水较少,具备较为规整的立体结构。以扫描电镜分别统计 50 个粒子算得白绵糖的平均粒径为 $(364 \pm 113) \mu\text{m}$,白砂糖的平均粒径为 $(1176 \pm 187) \mu\text{m}$ 。

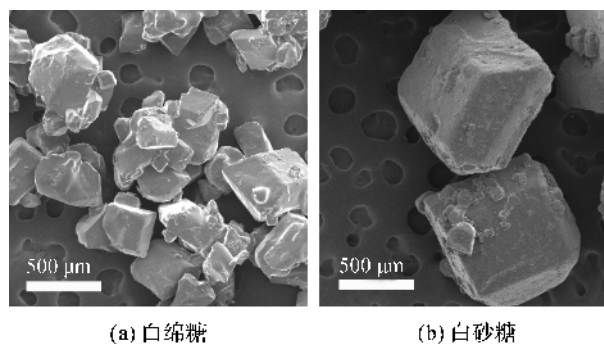


图 2 蔗糖粒子模板场发射扫描电镜照片

为了解以蔗糖粒子为模板制得 PDMS/OTMS- TiO_2 海绵的形貌,采用场发射扫描电镜对其进行形貌观察,结果如图 3 所示。从图 3(a)可观察到 PDMS/OTMS- TiO_2 海绵表面有大量的细小孔洞结构,放大至 35 倍的图 3(b)表明其具有孔间相互贯通的开孔结构,其中大孔 $((700 \pm 110) \mu\text{m})$ 间由多个小孔 $((200 \pm 30) \mu\text{m})$ 连接贯通。

进一步放大至 2000 倍(图 3(c)—(e))的结果显示海绵孔壁表面存在大量 TiO_2 颗粒,且随着海绵中 TiO_2 含量的增加,海绵孔壁表面镶嵌 TiO_2 粒子的数量会随之增多,导致表面出现许多微米级的 TiO_2 团聚体。图 3(f)可清晰观察到 TiO_2 粒子堆积在海绵孔壁表面形成微纳结构。以上结果表明 OTMS 锚固改性 TiO_2 粒子的确已以裸露形式牢固稳定地负载在聚硅氧烷有机载体表面。

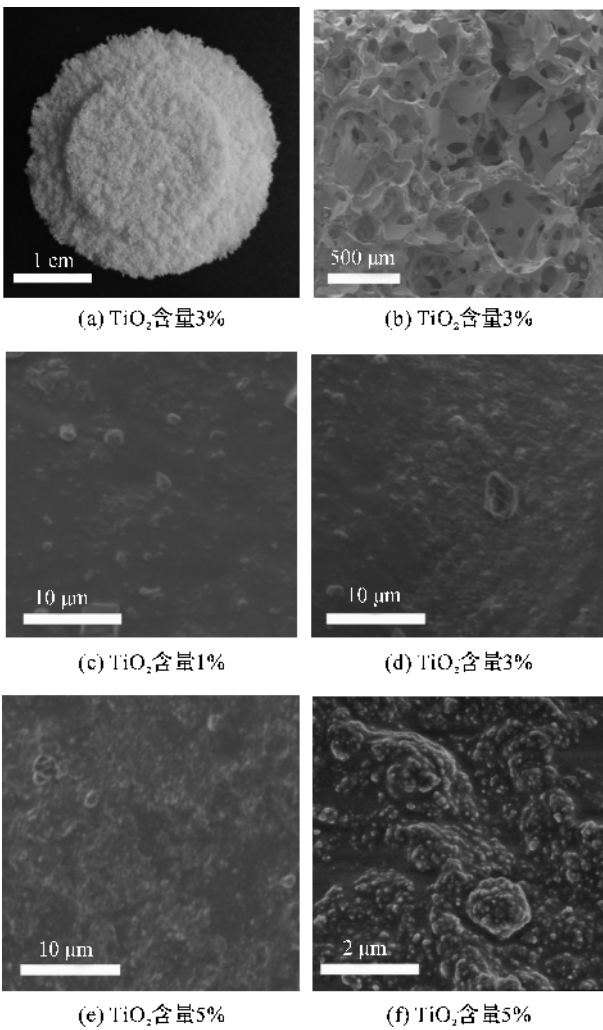


图 3 PDMS/OTMS- TiO_2 海绵的光学
(a)及 SEM(b—f)照片

2.3 改性 TiO_2 在聚硅氧烷海绵中的牢固负载

将不同改性程度 TiO_2 用于复合海绵的制备,最后浸泡于蒸馏水中溶解除去蔗糖粒子模板,得到复合海绵及相应的模板浸泡液。PDMS/ TiO_2 海绵、PDMS/OTMS- TiO_2 海绵、viPDMS-60 和 PMHS-90 的红外分析结果如图 4 所示。由图 4 可知,PMHS-90 中 2157 cm^{-1} 处为 Si—H 键伸缩振动峰, 911 cm^{-1} 处为 Si—H 键反伸缩振动峰^[12, 19],而本实验所合成的海绵在此两处不存在吸收,这表明基础硅油与含氢硅油之间发生硅氢加成反应,含氢硅油的 Si—H 键被消耗。对所制海绵进行凝胶率测试的结果发现所有海绵体的凝胶率都在 70% 以上,且受 TiO_2 含量及其改性程度的影响不明显(表 2),这进一步说明硅氢加成反应的发生,分子链间已通过相互交联,构筑得到立体交联结构。

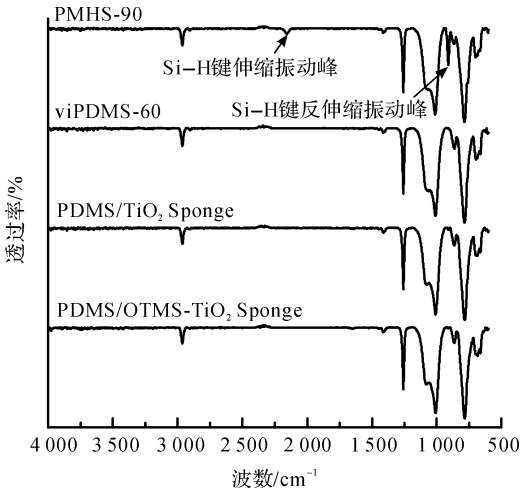


图 4 含氢硅油、基础硅油及其所制备海绵红外图谱

表 2 所制 PDMS 海绵、PDMS/ TiO_2 海绵和 PDMS/OTMS- TiO_2 海绵的凝胶率

海绵种类	PDMS 海绵	PDMS/ TiO_2 海绵	PDMS/OTMS- TiO_2 海绵				
OTMS 表面锚固密度/ ($\mu\text{mol} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{TiO}_2)^{-1}$)	/	0	0.09	0.30	0.30	0.30	0.56
海绵体中 TiO_2 含量/%	0	3	3	1	3	5	3
凝胶率/%	73.4	76.8	79.1	82.4	76.2	72.9	74.6

为了明确稳定负载于聚硅氧烷海绵上 TiO_2 的含量,本实验先绘制蔗糖溶液中 TiO_2 浓度与其紫外吸光度线性关系的曲线,通过测量模板浸泡液的吸光度算得未牢固负载于聚硅氧烷海绵上的 TiO_2 含量,结果如图 5 所示。

图 5(a)表明不经 OTMS 锚固改性的 TiO_2 与聚硅氧烷复合获得模板浸泡液呈现乳白色,说明有部分 TiO_2 未能牢固负载于 PDMS 海绵。由图 5(c)可知,这部分从海绵体逃逸至模板浸泡液中的未改性 TiO_2 占加入 TiO_2 总量的 27.6%。

而当 OTMS 表观锚固密度达到 $0.09 \mu\text{mol} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{TiO}_2)^{-1}$ 后, 所获模板浸泡液澄清透明(图5(b))。由

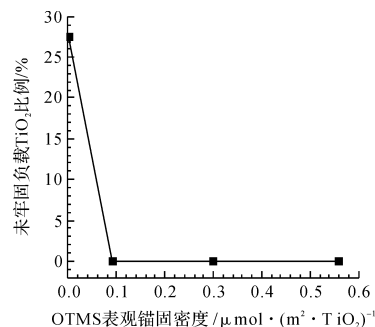
图5(c)可知, 其中的大部分 TiO_2 可牢固负载于 PDMS 海绵, 模板浸泡液中基本无 TiO_2 存在(图5(b))。



(a) OTMS 表观锚固密度为 $0 \mu\text{mol} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{TiO}_2)^{-1}$ 的模板浸泡液



(b) OTMS 表观锚固密度为 $0.09 \mu\text{mol} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{TiO}_2)^{-1}$ 的模板浸泡液



(c) OTMS 表观锚固密度对未负载 TiO_2 比例关系曲线

图5 OTMS 表观锚固密度对 TiO_2 负载牢度的影响

通过 OTMS 锚固改性可明显提高 TiO_2 的负载牢度, 这是由于亲水性 TiO_2 和亲油性聚硅氧烷相容性差, 随着甲苯挥发及硅油硅氢加成反应不断进行, 一部分 TiO_2 会被排斥到海绵与蔗糖粒子模板界面处, 这部分 TiO_2 未能被交联后的聚硅氧烷分子链牢固束缚, 因而随着蔗糖粒子模板的溶解会不断地逃逸至水中, 最终导致模板浸泡液变混浊。

而表面锚固了一定的 OTMS(例如表观锚固密度达到 $0.09 \mu\text{mol} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{TiO}_2)^{-1}$) 后, TiO_2 表

面羟基数量会有所减少, 同时锚固 OTMS 硅烷分子中的自由端直链辛基会倒伏在 TiO_2 颗粒表面, 从而还可屏蔽锚固点周边的部分羟基^[20]。此外, OTMS 为亲油性分子, 通过锚固可有效提高 TiO_2 表面的亲油性, 减小其与聚硅氧烷的排斥作用^[20], 因而绝大部分 TiO_2 可牢固地负载于 PDMS 海绵中。

2.4 PDMS/OTMS- TiO_2 光催化海绵结构的形成

通过蔗糖粒子模板法制得 PDMS/OTMS- TiO_2 海绵, 且在其孔壁表面构建起 TiO_2 微纳结构, 其制备过程如图6所示。

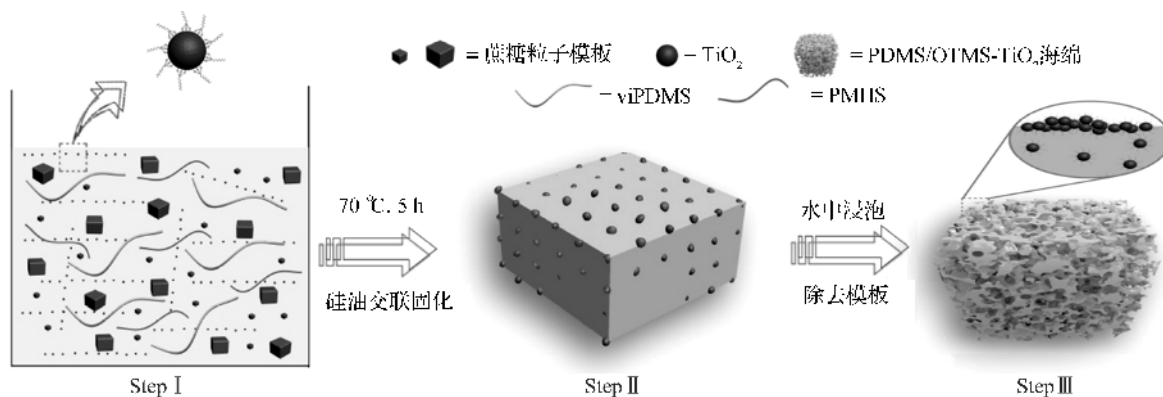


图6 PDMS/OTMS- TiO_2 海绵的合成示意图

海绵体结构的形成过程可分为原料均匀混合、硅油交联固化和模板溶解三个阶段。第一阶段, 硅油、OTMS 改性 TiO_2 和大量糖颗粒在甲苯介质中混合, 实现固态模板颗粒在有机流动相中的均匀分散。第二阶段, 硅油在催化剂作用下发生硅氢加成反应, 通过交联固化, 逐渐形成聚硅氧烷海绵/模板复合体。同时, 随着甲苯不断挥发, 整个体系逐渐内聚收缩, 在此过程中大粒径的砂糖粒子含水量低、相

互粘结少, 易独立分散; 而小粒径砂糖粒子易填充在砂糖粒子之间, 成为复合体中联结绵糖粒子的桥梁, 这有助于后续形成相互贯通的开孔结构。在此过程中, 得到适当硅烷修饰的亲油性 TiO_2 易被交联固化的聚硅氧烷束缚, 从而实现有效负载。第三阶段, 海绵/模板复合体浸泡于水中, 糖粒子模板逐渐溶解后, 得到具有典型开孔结构的 PDMS/OTMS- TiO_2 海绵, 海绵体孔壁表面牢固镶嵌大量 TiO_2 颗粒。

特别是当体系中 TiO_2 含量较高时,可形成 TiO_2 颗粒的堆积体。

2.5 PDMS/OTMS- TiO_2 海绵的光催化性能

为评估所制 PDMS/OTMS- TiO_2 海绵的光催化性能,以罗丹明 B 为模拟降解物,进行降解测试,结果如图 7 所示。不含 TiO_2 的 PDMS 海绵对染料分子的降解效果非常有限,照射 6 h 后,仍有 91.7% 的染料稳定分散在染液中,这同时也说明所用光源对罗丹明 B 染料的降解作用不明显。但当海绵体负载 TiO_2 后,染料分子的降解速率明显加快,且降解速率随海绵体中 TiO_2 含量的增多而加快。当 TiO_2 含量分别为 1%、3% 和 5% 时,降解一半染料所需时间依次缩短至 3.51、1.57 h 和 0.57 h,以上结果表明,所制 PDMS/OTMS- TiO_2 海绵具有良好的光催化作用。

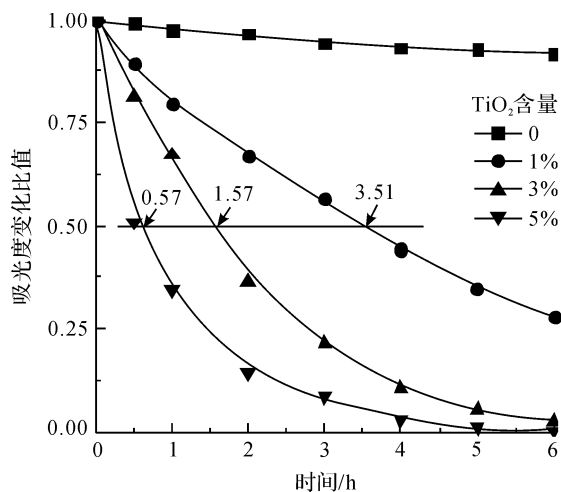


图 7 复合海绵中 OTMS 改性 TiO_2 含量对其光催化性能的影响

3 结论

纳米 TiO_2 较易被疏水性硅烷 OTMS 锚固改性,改性 TiO_2 与聚硅氧烷的相容性较好,因而可通过双粒径蔗糖粒子模板法制得具有典型开孔结构的 PDMS/OTMS- TiO_2 海绵。复合海绵中的 TiO_2 负载牢固,易在孔壁表面以微纳结构的形式堆积,且镶嵌裸露程度较高,具有良好的光催化性能。

参考文献:

[1] CHETHANA M, SOROKHAIBAM L G, BHANDARI V M, et al. Green approach to dye waste water treatment using biocoagulants[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2016, 4(5): 2495-2507.
[2] ZHAN S, ZHU D, REN G, et al. Coaxial-Electrospun magnetic Core - Shell Fe@TiSi nanofibers for the rapid purification of typical dye wastewater[J]. ACS Applied

Materials & Interfaces, 2014, 6(19): 16841-16850.

[3] BEHNAJADY M A, ESKANDARLOO H, MODIRSHAHLA N, et al. Influence of the chemical structure of organic pollutants on photocatalytic activity of TiO_2 nanoparticles: kinetic analysis and evaluation of electrical energy per order (EEO)[J]. Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures 2011, 6(4): 1887-1895.
[4] FUJISHIMA A, RAO T N, TRYK D A. Titanium dioxide photocatalysis[J]. Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews, 2000, 1(1): 1-21.
[5] NATARAJAN T S, NATARAJAN K, BAJAJ H C, et al. Energy efficient UV-LED source and TiO_2 nanotube array-based reactor for photocatalytic application[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2011, 50(13): 7753-7762.
[6] KOUAME N A, ROBERT D, KELLER V, et al. $\text{TiO}_2/\beta\text{-SiC}$ foam-structured photoreactor for continuous wastewater treatment[J]. Environmental Science and Pollution Research, 2012, 19(9): 3727-3734.
[7] HAO D, YANG Z, JIANG C, et al. Synergistic photocatalytic effect of TiO_2 coatings and p-type semiconductive SiC foam supports for degradation of organic contaminant[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2014, 144: 196-202.
[8] SILVA S W D, BORTOLOZZI J P, BANUS E D, et al. TiO_2 thick films supported on stainless steel foams and their photoactivity in the nonylphenol ethoxylate mineralization[J]. Chemical Engineering Journal, 2016, 283: 1264-1272.
[9] MAXWELL R S, COHENOUR R, SUNG W, et al. The effects of γ -radiation on the thermal, mechanical, and segmental dynamics of a silica filled, room temperature vulcanized polysiloxane rubber[J]. Polymer degradation and stability, 2003, 80(3): 443-450.
[10] ZHOU S, DING X, WU L. Fabrication of ambient-curable superhydrophobic fluoropolysiloxane/ TiO_2 nanocomposite coatings with good mechanical properties and durability[J]. Progress in Organic Coatings, 2013, 76(4): 563-570.
[11] DING X, ZHOU S, GU G, et al. A facile and large-area fabrication method of superhydrophobic self-cleaning fluorinated polysiloxane/ TiO_2 nanocomposite coatings with long-term durability[J]. Journal of Materials Chemistry, 2011, 21(17): 6161-6164.
[12] 高玉洁,曹俊,申兴丛,等.聚硅氧烷/钛溶胶光催化复合膜的制备与表征[J].高分子学报,2014(6):794-801.
[13] 戚栋明,曹俊,高玉洁,等.聚硅氧烷/钛溶胶光催化复

- 合膜的光催化降解作用[J]. 高分子学报, 2015(1):1-7.
- [14] ZHANG A, CHEN M, DU C, et al. Poly(dimethylsiloxane) oil absorbent with a three-dimensionally interconnected porous structure and swellable skeleton [J]. ACS applied materials & interfaces, 2013, 5 (20): 10201-10206.
- [15] SALAMI-KALAJAHI M, HADDADI-ASL V, RAHIMI-RAZIN S, et al. Investigating the effect of pristine and modified silica nanoparticles on the kinetics of methyl methacrylate polymerization [J]. Chemical Engineering Journal, 2011, 174(1):368-375.
- [16] BERENDSEN G E, GALAN L. A geometrical model for chemically bonded TMS and PDS phases [J]. Journal of Liquid Chromatography, 1978, 1 (4): 403-426.
- [17] 朱晓丽, 王海艳, 孔祥正, 等. 室温自交联丙烯酸酯乳液的制备与表征[J]. 高分子学报, 2009(5):471-477.
- [18] TELEKI A, BJELOBRK N, PRATSINIS S E. Continuous surface functionalization of flame-made TiO_2 nanoparticles [J]. Langmuir, 2010, 26(8):5815-5822.
- [19] ALAUZUN J G, YOUNG S, D'SOUZA R, et al. Biocompatible, hyaluronic acid modified silicone elastomers [J]. Biomaterials, 2010, 31(13): 3471-3478.
- [20] 戚栋明, 黄朋, 陈智杰, 等. 纳米 SiO_2 表面基团在 MMA 原位本体聚合中的阻缓聚作用[J], 高分子学报, 2015 (2):213-220.

The Load of OTMS Modified TiO_2 Particles on PDMS Sponge at a Mosaic State

LIU Hailiang, SUN Yangyi, SHI Hehe, QI Dongming

(Key Laboratory of Advanced Textile Materials and Manufacturing Technology, Ministry of Education, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China)

Abstract: After OTMS anchored modification, TiO_2 nanoparticles were evenly mixed with vinyl-terminated silicone (viPDMS), hydrogen silicone (PMHS) and Karstedt catalyst in methylbenzene medium. Meanwhile, hydrosilylation reaction of vinyl-terminated silicone (viPDMS) and hydrogen silicone (PMHS) was conducted in the presence of saccharose particle template. PDMS was generated through cross-linking and solidification. After saccharose particle template was removed through soaking, PDMS/OTMS- TiO_2 composite sponge was gained. Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and elemental analysis results show that OTMS is easy to be anchored on the surface of nano- TiO_2 particles, and its anchoring density on TiO_2 surface can be regulated. Scanning electron microscope (SEM) morphology of sponges shows that TiO_2 particles are loaded on the surface of sponges at a mosaic state. Especially, a micro-nano structure forms on the surface of sponge when the content of TiO_2 particles is high. The ultraviolet and visible spectrophotometer was used to measure the content of TiO_2 particles in the sponge template soak solution. The result indicates that most TiO_2 particles modified by OTMS can be firmly loaded on polysiloxane sponge. Xenon lamp was applied to simulate the sunlight. It is found that the sponge prepared has good photocatalytic performance.

Key words: TiO_2 ; anchored modification; PDMS; sponge; photocatalytic performance

(责任编辑: 廖乾生)