

TiO₂/Na₂SO₃ 体系中日光催化聚合甲基丙烯酸甲酯的研究*

曲济方¹ 张生万¹ 宋晋虎² 黄 巍¹

(¹ 山西大学化学系 太原 030006) (² 山西焦化集团有限公司 洪洞 041600)

摘 要 在密闭空气和日光连续照射下,考察了 TiO₂/Na₂SO₃ 体系中 MMA 的聚合行为,结果显示,在 TiO₂ 的零电荷点处,日光可引发聚合甲基丙烯酸甲酯,诱导期为 2~15 min,主要受 pH 的控制.当 [TiO₂] = (5.0~7.0) × 10⁻⁵ mol·L⁻¹, [Na₂SO₃] = (1.0~1.56) × 10⁻³ mol·L⁻¹, [MMA] = (3.74~10.7) × 10⁻² mol·L⁻¹ 时,表观聚合速率 $R_p = k \cdot e^{-114.800/RT} \cdot [MMA]^{0.94} [IA]^{0.50} [Na_2SO_3]^{0.55} [TiO_2]^{1.06}$, 所得聚合物平均分子量为 120 × 10⁵, 最高产率达 95%, 聚合按自由基机理进行.

关键词 日光催化, 纳米 TiO₂, PMMA, 自由基机理

纳米 TiO₂ 的光催化特性及其应用是目前国内外研究的主要热点之一.迄今主要集中在光解水^[1]、光电转换^[2]及光降解有机污染物治理环境方面^[3].对于后者主要是利用其光解水产生的·OH 自由基的强氧化性来降解有机小分子^[4]或微量高聚物^[5],但迄今利用纳米 TiO₂ 的弱光效应来聚合高分子的报道极少,特别是直接利用水合纳米 TiO₂.本研究直接利用由极稀 Ti(SO₄)₂ 溶液水解所得水合纳米 TiO₂,在日光下考察了该 TiO₂/Na₂SO₃/MMA 体系的光催化聚合动力学及机理,并进一步扩展实验,取得较满意结果.

1 实验部分

1.1 试剂与备液

实验所用 Ti(SO₄)₂、Na₂SO₃ 等试剂均为分析纯,10~20 nm TiO₂ (由中科院煤化所提供),甲基丙烯酸甲酯(MMA)经减压蒸馏,收集 56℃/0.166 MPa 馏分,所用水均为去离子水.

水合纳米 TiO₂ 备液是称取 0.13~0.18 g Ti(SO₄)₂,溶于 1 L 去离子水中,完全水解后过滤得澄清透明液.经测定,液中 H₂SO₄ 浓度为 (5.4~7.5) × 10⁻⁴ mol·L⁻¹,达理论值.水解絮状沉淀 Ti(OH)₄ 经过滤、烘干和焙烧,由重量法计算清液中 TiO₂ 含量仅为原投料量(以 TiO₂ 计)28%~30%,为 1.6~2.3 × 10⁻⁴ mol·L⁻¹.

新鲜配制 (1.0~1.3) × 10⁻² mol·L⁻¹ 的

Na₂SO₃ 溶液.

1.2 聚合

为保证良好的光照和恒温条件,反应在一个下部为玻璃夹套恒温的 Φ = 80 × 22 玻盖浅瓶中进行.向瓶中依次加入给定量的预先恒温的 TiO₂ 备液、MMA 单体、去离子水及 Na₂SO₃ 备液,每次保持总体积为 100 mL,置于阳光照射下静置反应,以 Na₂SO₃ 加入完毕起计时,反应至预定时间(1 h 或 2 h)后,用对苯二酚终止聚合,立即过滤聚合产物,用去离子水彻底洗涤后烘干至恒重,计算聚合转化率.

1.3 测试

聚合反应中阳光照射强度由上海产 ZDS-20 照度计跟踪测定,平均分子量由粘度法测定,溶液 pH 值由精密酸度计 pHs-3C 测定.

2 结果与讨论

2.1 聚合速度

在本实验条件范围内,TiO₂ 或 Na₂SO₃ 均不能单独引发 MMA 聚合,在非光照条件下,TiO₂/Na₂SO₃/MMA 也不能引发聚合.在聚合过程中添加阻聚剂对苯二酚可阻止聚合.聚合反应中改变各组分浓度、日光照射度和温度所测得的结果如图 1~图 5 所示.由图可看出,(1)MMA 单体在 (1.0~1.3) × 10⁻² mol·L⁻¹ 范围,与聚合速率 R_p 的关系为 $R_p \sim [MMA]^{0.94}$; Na₂SO₃ 浓度在 (1.0~1.5) × 10⁻³ mol·L⁻¹ 范围,有 $R_p \sim [Na_2SO_3]^{0.55}$,这说明

* 2000-12-12 收稿,2001-02-13 修稿;山西省自然科学基金资助项目(基金号 20001011)

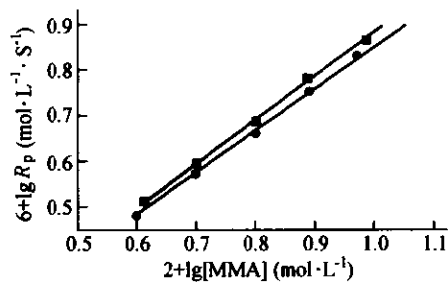


Fig. 1 Effect of [MMA] on the R_p
● $[Na_2SO_3] = 1.28 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; $[TiO_2] = 7.44 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; $[MMA] = (3.74 \sim 9.34) \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$
■ $[Na_2SO_3] = 1.34 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; $[TiO_2] = 7.38 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; $[MMA] = (4.2 \sim 9.7) \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$;
 $25^\circ\text{C} \pm 0.5^\circ\text{C}$, 1060 lex

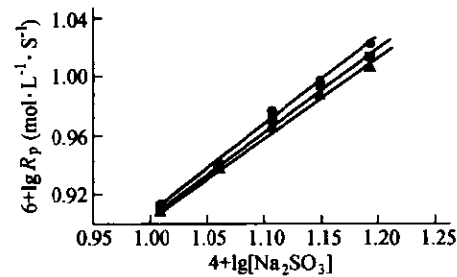


Fig. 2 Effect of $[Na_2SO_3]$ on the R_p
● $[MMA] = 9.34 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; $[Na_2SO_3] = (1.02 \sim 1.56) \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; $25^\circ\text{C} \pm 0.5^\circ\text{C}$, 970 lex
■ $[TiO_2] = 7.52 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$
▲ $[TiO_2] = 7.44 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$
▲ $[TiO_2] = 7.38 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

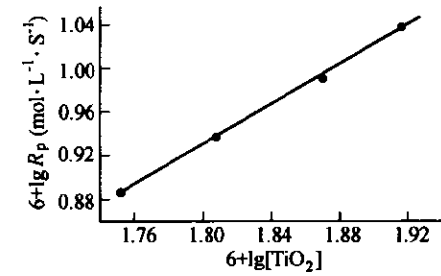


Fig. 3 Effect of $[TiO_2]$ on the R_p
 $[Na_2SO_3] = 1.25 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; $[TiO_2] = (5.6 \sim 8.4) \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; $[MMA] = 9.72 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$;
 $25^\circ\text{C} \pm 0.5^\circ\text{C}$, 800 lex

Na₂SO₃ 在本体系中极可能是初级自由基的主要来源;TiO₂ 浓度在 $(5.0 \sim 7.2) \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 范

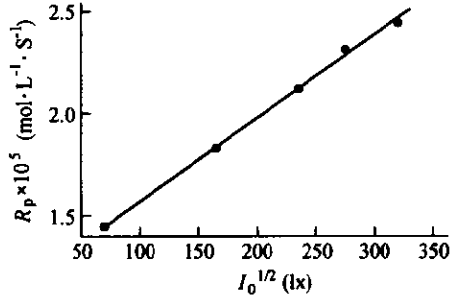


Fig. 4 Effect of solar irradiation intensity on the R_p
 $[MMA] = 9.34 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; $[Na_2SO_3] = 1.28 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; $[TiO_2] = 7.44 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

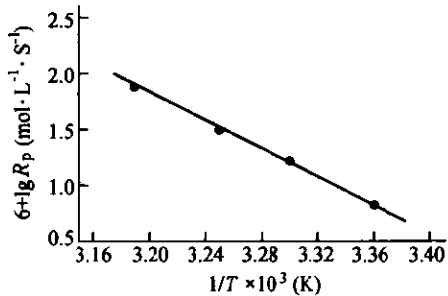


Fig. 5 Effect of temperature on the R_p
 $[Na_2SO_3] = 1.28 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; $[TiO_2] = 7.44 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; $[MMA] = 9.34 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$;
3000 lex

围,其与 R_p 关系为: $R_p-[TiO_2]^{1.06}$;(2)本反应是在连续日光照射下进行的,当诱发后体系瞬时变浊,基本上透光强度 I_T 项为零,故诱发后的过程中 $I_A \approx I_0$,图 4 示出在诱发后,表观聚合反应速率与日光吸收强度 I_A 的 1/2 次方成正比,即 $R_p-I_A^{1/2}$,这也符合通常含有链式传递反应中链的终止是由分子碰撞引起的情况,同时从图 5 由 Arrhenius 公式计算可得该聚合反应的表现活化能为 $114.800 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

由上所述,表现聚合速率可表达为:

$$R_p = k e^{-114.800/RT} [MMA]^{0.94} [I_A]^{0.50} [Na_2SO_3]^{0.55} \cdot [TiO_2]^{1.06}$$

2.2 纳米 TiO₂ 的零电荷点 (pH_{zpc})

pH_{zpc}是关系到纳米 TiO₂ 光催化的特性参数.关于由 Ti(SO₄)₂ 水解制纳米 TiO₂ 及酸度的影响已有许多报道^[6,7],要得到均匀分散的 TiO₂ 粒子的初始浓度至少要小于 $0.006 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ^[8],本实验中 Ti(SO₄)₂ 备液为 $(1.6 \sim 2.4) \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的

透明清液,反应体系中仅为 $(5.0 \sim 7.0) \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 可认为已完全水解为高分散的纳米 TiO_2 , 按文献[9]方法所测该 TiO_2 备液的 $\text{pH}_{\text{zpc}} = 6.3 \sim 6.7$, 与有关报道一致^[10].

2.3 pH 值对聚合反应的影响

pH 值对聚合反应影响很大,主要体现在诱导期和聚合产率二方面,而体系的 pH 值主要取决于所加 Na_2SO_3 与原 TiO_2 备液中所含 H_2SO_4 的相对值. 本实验条件下,诱导期 τ 为 2~15 min,结果显示与单体浓度无关而主要取决于体系的 pH 值. 为对比,图 6、图 7 分别示出有或无单体 MMA 时,固定 Na_2SO_3 浓度条件下改变 TiO_2 备液量所得 $1/\tau$ 、 $[\text{H}_2\text{SO}_4]$ 及空白 pH- $[\text{H}_2\text{SO}_4]$ 的变化,明显看出其图形走势完全相同,表明 $1/\tau$ 完全受 pH 的控制,是静置下受离子扩散的影响、体系酸碱平衡过程中逐步达到 pH_{zpc} 的时间体现. 图中明显的突跃点 ($\text{pH} = 6.3 \sim 6.7$) 证实了前述的 pH_{zpc} , 也可看出 SO_3^{2-} 与 TiOH_2^+ 的较强相互作用.

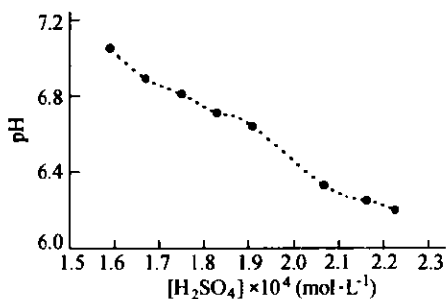


Fig. 6 Effect of $[\text{H}_2\text{SO}_4]$ on the pH in system

$[\text{Na}_2\text{SO}_3] = 1.28 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; $\text{H}_2\text{SO}_4 = (1.59 \sim 2.22) \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; $[\text{TiO}_2] = (4.77 \sim 6.6) \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; $25^\circ\text{C} \pm 0.5^\circ\text{C}$, 1100 lex

关于产率,无论是改变 Na_2SO_3 浓度或是改变 TiO_2 备液所得二组反应 2 h 的产率与体系 pH 的关系都呈现如下特征: (1) $\text{pH} < \text{pH}_{\text{zpc}}$ 不产生引发,无产率. (2) 在 pH_{zpc} 处产率随 pH 增加而增加,最高可达 95%. (3) 碱性区产率急剧下降,在 10%~20% 之间波动. 我们认为这主要是由于纳米 TiO_2 的光催化特性及溶解氧的影响所致.

2.4 聚合机理探讨

根据对苯二酚可阻聚反应、粘度法所测高聚物平均分子量达 12×10^5 和所测表现活化能为 $114.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 可判断该反应按自由基机理进行.

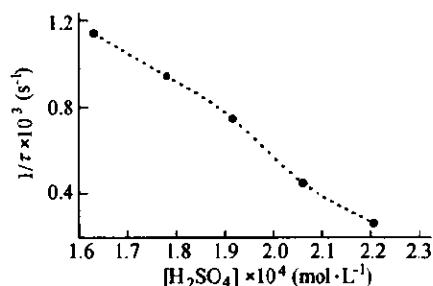


Fig. 7 Relationship between $1/\tau$ and $[\text{H}_2\text{SO}_4]$ in system

$[\text{Na}_2\text{SO}_3] = 1.36 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; $[\text{TiO}_2] = (4.5 \sim 6.6) \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; $[\text{MMA}] = 9.34 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; $[\text{H}_2\text{SO}_4] = (1.5 \sim 2.2) \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $25^\circ\text{C} \pm 0.5^\circ\text{C}$

TiO_2 备液中纳米 TiO_2 的存在形式不同于强酸介质下的 TiO^{2+} , 而以 TiOH_2^+ 存在^[10], 当溶液混合后, 给电子的 SO_3^{2-} 首先静电吸附在 TiOH_2^+ 表面, 并按下式在 pH_{zpc} 处产生 $\cdot\text{SO}_3^-$ 自由基并进而与单体 MMA 作用生成 $\text{SO}_3^- \text{MMA} \cdot$ 引发聚合: $\text{TiOH}_2^+ + \text{SO}_3^{2-} \rightarrow \text{TiOH} + \text{HSO}_3^-$, $\text{Ti}-\text{h}_{\text{ab}}^+ - \text{OH} + \text{SO}_3^{2-} \rightarrow \text{TiOH} + \cdot\text{SO}_3^-$.

用染料分配法^[11]测定 PMMA 端基, 发现产物链端是磺酸基, 表明 Na_2SO_3 起着引发种作用. 同时本体系中 SO_3^{2-} 离子浓度高于 SO_4^{2-} 离子浓度一个数量级, 若 SO_3^{2-} 久置或提高 SO_4^{2-} 离子浓度 3 倍后便不会产生引发, 也表明 SO_3^{2-} 在 TiOH_2^+ 上吸附并产生 $\cdot\text{SO}_3^-$ 自由基是可信的.

另一方面, 由于 H^+ 离子在 e_{ab}^- 上生成氢减少了光生电子空穴的复合率, 加速了 $\cdot\text{SO}_3^-$ 自由基的生成, 促进了聚合, 而 H^+ 的消耗使聚合后体系的 pH 值有所提高, 验证了前述高产率在 $\text{pH} = 6.9 \sim 7.0$ 的事实. 至于有限溶解氧的存在, Staudinger 指出氧是抑制丙烯酸酯类化合物聚合的^[12], 本体系中尽管有限的溶解氧在 pH_{zpc} 处有生成 $\cdot\text{O}^-$ ^[13] 或进而为 $\cdot\text{HO}_2^+$ 或其它活性物种的倾向^[4], 但从数量级上远远不及 $\cdot\text{SO}_3^-$, 其只是在碱性区 TiOH 转变为 TiO^- 后才能显露作用, 因此时 SO_3^{2-} 与 TiO^- 并不能吸附产生 $\cdot\text{SO}_3^-$, 故碱性区也有一定的聚合, 但 $\cdot\text{OH}$ 自由基的降解作用使其产率很低, 也与前述实验结果一致.

由前述出发, 按常规的链引发、链增长和双基终止处理, 在聚合反应达稳态时, ($\text{R} \cdot$ 代表 $\cdot\text{SO}_3^-$)

$$\frac{d[\text{R} \cdot]}{dt} = k_1 I_0 [\text{TiO}_2]^2 [\text{SO}_3^{2-}] - k_2 [\text{R} \cdot] [\text{MMA}] = 0,$$

$$\left[\frac{dRM\cdot}{dt}\right] = k_i[R][MMA] - k_t[RM\cdot]^2 = 0$$
 联立方程,并以 $I_A f$ (f 为吸光系数)代替 I_0 ,则可得 $R_p = k_p \left(\frac{k_i f}{k_t}\right)^{1/2} [MMA]^{1.0} [I_A]^{0.5} [SO_3^{2-}]^{0.5} [TiO_2]^{1.0}$, 这与前述实验结果基本一致。

另外,在我们的扩展实验中,直接使用 10 ~ 20 nm 的 TiO₂ 粉末,并以稀硫酸溶液调节体系的 pH 值重复前述条件的实验,得到了极相近的结果,进一步证实了 TiO₂ 的作用。

REFERENCES

- 1 Fujishima A, Iwase I, Honda K. J Chem Soc, 1976, 98:1625 ~ 1627
- 2 Q' Regan B, Gratzel M. Nature, 1991, 353:737 ~ 738
- 3 Fox M A, Dulay M T. Heterogeneous Photocatalysis, Chem Rev, 1993, 93:341 ~ 346
- 4 Hoffmann M R, Martin S T, Choi W, Bahnemann D W. Chem Rev, 1995, 95(1):69 ~ 96
- 5 Chen Ying (陈颖), Wang Baohui (王宝辉), Zhang Haiyan (张海燕), Dong Zuoqiang (董佐强). Chinese Journal of Catalysis (催化学报), 1999, 20(3):299 ~ 312
- 6 Wu Ruitao (武瑞涛), Wei Yu (魏雨). Journal of Inorganic Materials (无机材料学报), 1999, 14(3):461 ~ 464
- 7 Zan Ling (管菱), Zhong Jiacheng (钟家桢), Luo Qirong (罗其荣). Journal of Inorganic Materials (无机材料学报), 1999, 14(2):265 ~ 271
- 8 Yu Wanglin (于网林), Yang Ping (杨平), Xu Qiuyun (徐秋云), Zhu Ying (朱迎), Xi Zhengkai (奚正楷), Chen Zongqi (陈宗淇). Chemical Journal of Chinese Universities (高等学校化学学报), 1994, 15(11):1686 ~ 1689
- 9 Ma Denghui (马登辉), Hou Wenxiang (侯文祥), Chen Xiuzen (陈秀增), Tan Junru (谭俊茹), Li Jinsheng (李金声). Journal of Tianjin University (天津大学学报), 1998, 31(6):804 ~ 809
- 10 Kornmann C, Bahnemann D W, Hoffmann M R. Environ Sci Technol, 1991, 25(3):494 ~ 500
- 11 Mukher Jee A K, Ghosh P, Chadha S C, Palit S R. Makromol Chem, 1974, 80:208
- 12 Saudinger H, Kohlschutter H W. Helv Chim Acta, 1931, 64:2091 ~ 2092
- 13 Bielanski A, Habor J. Catal Rev Sci Eng, 1979, 19(1):1
- 14 Cao Ya'an (曹亚安), Ding Lan (丁兰), Ma Ying (马颖), Guan Zisheng (管自生), Xie Tengfeng (谢腾峰), Zhang Xintong (张晓彤), Wu Zhiyun (吴志芸), Bai Yubai (白玉白), Li Tiejun (李铁津). Chemical Journal of Chinese Universities (高等学校化学学报), 1999, 20(11):1787 ~ 1789

SOLAR PHOTOCATALYTIC POLYMERIZATION OF METHYL METHACRYLATE IN AQUEOUS MEDIUM WITH TiO₂/Na₂SO₃ SYSTEM

QU Jifang¹, ZHANG Shengwan¹, SONG Jinhu², HUANG Wei¹

(¹ Department of Chemistry, Shanxi University, Taiyuan 030006) (² Shanxi Cooking Group Ltd., Hongdong 041600)

Abstract Study on the solar photocatalytic polymerization of methyl methacrylate in aqueous medium of TiO₂/Na₂SO₃ system is given. Reaction system composed of TiOH₂⁺, Na₂SO₃, MMA and deionized water is carried out under constant temperature, solar shining, closed air atmosphere and without shaking. Results show that the initiation period τ is about 2 ~ 15 min and mainly depends on the pH value in the system. No initiation period when pH < 6.3. While at the pH_{mpc} of nanometre TiO₂ (6.3 < pH < 6.7) ·SO₃⁻ free radicals produced on the Ti—h_{ab}⁺—OH initiate the polymerization of MMA and a high yield (95%) with 1.2 × 10⁶ molecular weight appears at the pH (6.9 ~ 7.0) with the decreasing H⁺ on the Ti—e_{cb}⁻—OH. However the increasing ·OH free radical results in the lower yield at alkaline pH. The apparent rate of polymerization $R_p = k \cdot e^{-114.800/RT} \cdot [MMA]^{0.94} [I_A]^{0.50} [Na_2SO_3]^{0.55} [TiO_2]^{1.06}$ in the range of $[MMA] = (3.74 \sim 10.7) \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $[Na_2SO_4] = (1.0 \sim 1.56) \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ and $[TiO_2] = (5.0 \sim 7.0) \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, similar results were obtained, when using powder TiO₂ (10 ~ 20 nm) to substitute the hydrated TiO₂.

Key words Solar photocatalysis, Nanometre TiO₂, PMMA, Free radical mechanism