

光催化氧化降解聚乙二醇的机理研究

吴 缨^{*1}, 陈 红¹, 范崇政²

(1. 合肥学院 化学与材料工程系, 安徽 合肥 230022; 2. 中国科学技术大学 化学物理系, 安徽 合肥 230026)

摘 要: 以纳米 TiO_2 为光催化剂, 对聚乙二醇水溶液进行光催化降解实验. 气相色谱、热重、红外、核磁共振等测定结果表明: 降解过程有低分子量聚乙二醇和甲酸酯及其他低分子量酯等中间产物生成, 最终矿化为 CO_2 和 H_2O .

关 键 词: 光催化; 聚乙二醇; 反应机理

中图分类号: O643.32; X703

文献标识码: A

水是当今世界面临的主要问题. 随着水资源短缺日益加剧和水污染日趋严重, 水已成为人类社会可持续发展的限制因素. 现行的污水处理方法(膜分离法、沉降法、活性污泥法、化学氧化法)对水体中的高分子聚合物很难达到满意的效果^[1, 2]. 以 n-型半导体材料为催化剂的光催化反应, 因其在较温和的条件下即可实现许多通常难以进行的降解反应而日益受到青睐^[3, 4]. 聚乙二醇 (polyethylene glycol, 以下简称 PEG) 是一种水溶性高分子聚合物^[5], 有一系列由低等到中等分子量的产品, 应用广泛, 因此研究降低其对环境的污染具有实用价值.

对聚乙二醇的降解研究主要集中于热或热氧降解方面^[6, 7], 对其水溶液的降解尚未见文献报道. 本文以聚乙二醇为目标污染物, 以 TiO_2 为催化剂, 应用气相色谱 (GC)、热重分析 (TG)、傅立叶变换红外光谱 (FT-IR) 和核磁共振波谱 (NMR) 等技术对光催化氧化聚乙二醇的降解机理进行了研究.

1 实验部分

1.1 试剂及催化剂

聚乙二醇 (平均分子量 10 000), 进口分装; 自制 TiO_2 (锐钛矿型, 平均粒径 14.5 nm)^[8].

1.2 光催化反应

在 125 W 高压汞灯照射和搅拌下, 反应在三口烧瓶中进行, 内装 0.1 mmol/L PEG-10000 反应液 200 mL, 催化剂 0.5 g, 反应温度 25 ~ 30 °C. 高纯

氧气以 90 mL/min 的流量以鼓泡方式从底部通入反应液, 尾气从另一端流出, 经冷阱后进入气相色谱仪, 定量检测生成的 CO_2 量. 反应 24 h 后, 高速离心 (上海安亭科学仪器厂 800 型离心机, 3000 r/min) 1 h 分离反应液和催化剂, 采用真空干燥法除去水分, 采用热重分析 (TG)、傅立叶变换红外光谱 (FT-IR) 和核磁共振波谱 (NMR) 对中间产物进行表征.

1.3 降解产物的表征方法

GC-9A 型气相色谱仪 (日本 Shimadzu 公司), 热导检测器 (TCD).

TGA-50H 型热重分析仪 (日本 Shimadzu 公司), 铝池, N_2 气氛, 气体流量 20.00 mL/min; 温度范围: 室温 ~ 800.0 °C, 升温速率 10.0 °C/min.

Nexus-870 型傅立叶变换红外光谱仪 (美国 Nicolet 仪器公司), 粉末样品用 KBr 压片法制样, 测定.

AVANCE-400 型核磁共振波谱仪 (瑞士 Bruker 公司), 以氘代氯仿 (CDCl_3) 为溶剂, 采用 $\Phi 5$ mm 样品管, 质子谱以 $\delta_{\text{TMS}} = 0.00$, 碳谱以 $\delta_{\text{CDCl}_3} = 77.00$ 为谱线参考.

2 结果与讨论

2.1 气相色谱 (GC) 分析

PEG-10000 水溶液反应体系中生成 CO_2 的量与时间的关系示于图 1. 由图 1 可见, 反应物在催化剂及光照并存的条件下快速氧化降解, 有 CO_2 的生

收稿日期: 2006-03-13; 修回日期: 2006-07-04.

基金项目: 合肥学院科学研究发展基金资助项目 (05ky018zr); 安徽省高等学校自然科学基金资助项目 (2007KJ090B).

作者简介: 吴 缨, 女, 生于 1963 年, 硕士, 副教授. E-mail: wy815@sohu.com.

成,且催化剂在光的作用下有一个被激发活化的过程.

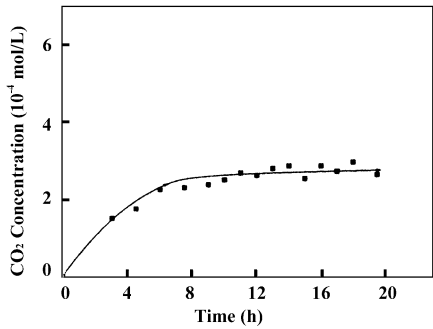


图1 光催化氧化 PEG-10000 所产生的 CO₂ 浓度与时间的关系

Fig.1 Concentrations of CO₂ formed by the photocatalytic oxidation of PEG-10000 vs time in outlet

对比实验表明,上述反应只有在光照和催化剂同时存在的条件下方可进行.

2.2 热重分析 (TG)

对反应物 PEG-10000 反应前和降解 24 h 后中间产物用热重分析仪测出样品的TG 曲线图2. 从

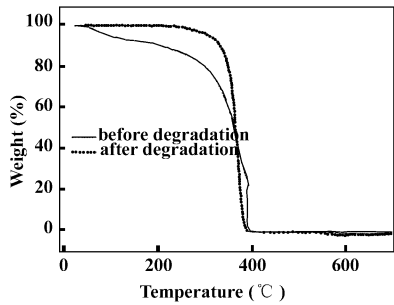


图2 光降解前后 PEG-10000 的热重曲线

Fig.2 TG curves of PEG-10000 samples before degradation and after 24 h degradation

图2 可以看出,反应前 PEG 的起始分解温度为 333.4 °C,反应后 PEG 的起始分解温度为 318.9 °C,起始分解温度提前说明有低分子量 PEG 生成^[9]. 128.0 °C 左右的热降解平台,说明在光催化反应后有热稳定性较低的降解中间产物产生.

2.3 傅立叶变换红外光谱 (FT-IR) 分析

用傅立叶变换红外光谱检测 PEG-10000 光催化反应前后吸附在 TiO₂ 粉末上 PEG 体系组成的改变,寻找中间物种. 见图3. 由图3 中曲线 a 可知: 纯 TiO₂ 在 3 418 cm⁻¹ 处有一个中等强度的宽吸收峰,是非缔合的 -OH 伸缩振动,与游离水和 TiO₂ 表面的吸附水的氢键伸缩振动有关. 1 624 cm⁻¹ 为

-OH 缔合峰,是结构水的 -OH 弯曲振动. 536 cm⁻¹ 处的强吸收宽峰为 [TiO₂] 八面体中的 Ti-O 的振动吸收峰.

图3 中曲线 b、c 分别为光照前及光照后吸附

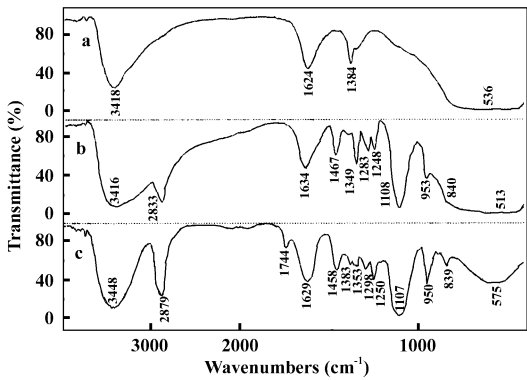


图3 纯 TiO₂ 及光催化反应前后吸附 PEG 的 TiO₂ 傅立叶变换红外光谱图

Fig.3 FT-IR spectra of pure TiO₂ (a) and TiO₂ absorbed by PEG-10000 samples: before degradation (b) and after 24 h degradation (c)

在 TiO₂ 粉末上 PEG 体系的红外光谱. 对比发现,由于催化剂表面吸附有 PEG 和微量水,在 3 448 cm⁻¹ 附近吸收峰增宽. PEG 光照前在 1 710 ~ 1 750 cm⁻¹ 处无特征吸收峰,而光照 24 h 后,可观察到在 1 744 cm⁻¹ 对应有酯羰基的伸缩振动吸收峰,说明反应后的溶液中存在酯类降解产物^[10],而 1 107 cm⁻¹ 处为酯基中的醚氧基 (C-O-C) 与 PEG 结构中的 C-O-C 骨架伸缩振动重合,这与 Scheirs^[11] 和 Han^[6] 等人的研究报道基本一致.

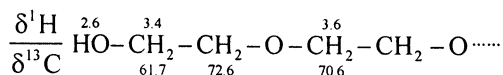
2.4 核磁共振波谱 (NMR) 分析

对反应前后的样品除获取¹H-NMR 和¹³C-NMR 谱图外,还进行同核相关实验 (COSY),因为二维化学位移相关谱 2D-NMR 可以提供碳和氢相互关联的信息,从而可以确定分子骨架的连接方式.

PEG 链结构具有对称规整性,其¹H-NMR 谱中大致出现 3 组峰 (见图 4a),其中 83.6 的强峰是主链上的质子,82.6 和 82.8 的两个单峰分别归属于端羟基上活泼氢和水峰,83.4 归属于 α 碳上的质子^[12].

PEG 的¹³C-NMR 谱出现 3 个峰 (见图 5a),其中 861.7 和 872.6 分别为端羟基中 α 和 β 碳的贡献,主链碳峰位于 870.6^[13].

反应前:



光照 24 h 后 PEG 的 ^1H -NMR 谱和 ^{13}C -NMR 谱分别如图 4b 和图 5b 所示。

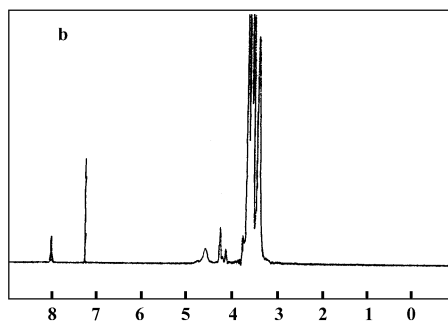
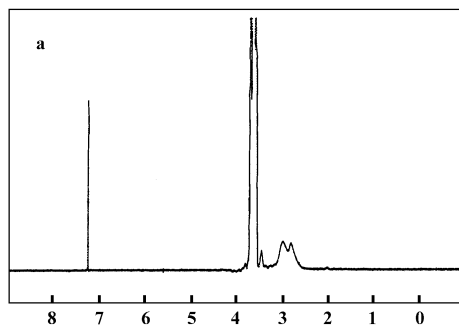


图 4 光降解前后 PEG-10000 的 ^1H -NMR 谱

Fig. 4 ^1H -NMR spectra of PEG-10000 samples

(a) before degradation and (b) after 24 h degradation

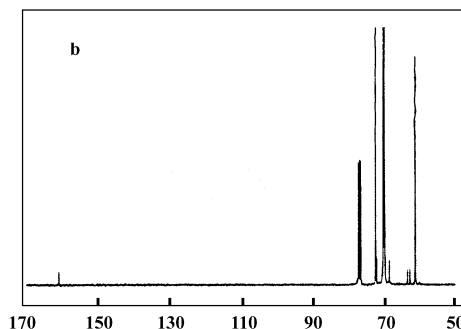
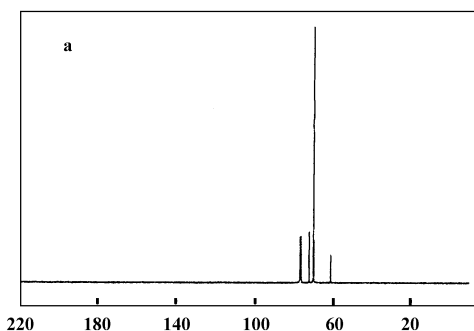


图 5 光降解前后 PEG-10000 的 ^{13}C -NMR 谱

Fig. 5 ^{13}C -NMR spectra of PEG-10000 samples

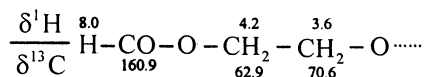
(a) before degradation and (b) after 24 h degradation

在图 4b ^1H -NMR 谱中, PEG 降解产生的新峰出现在 δ 8.0 和 δ 4.1 ~ 4.5 范围内. δ 8.0 的单峰可以归属是甲酸酯质子特征峰: 一是没有偶合峰, 二是与醛相比峰移向高场, 在低场也没有相应的其他醛或羰基信号. 在 δ 4.2 三重峰的强度大约 δ 8.0 单峰的两倍, 可以推论三重峰是 α -亚甲基连接到甲酸上. 在 δ 4.1 ~ 4.5 范围的峰可以归属于降解反应产生的不同化学环境中酯亚甲基.

在图 5b ^{13}C -NMR 谱中, PEG 降解产生的新峰出现在 δ 160.9 及 δ 62.9 ~ 70.2 范围的几组新峰. 图 6 的 ^1H - ^{13}C COSY 亦证实该碳上连有一个质子, 是甲酸酯结构, 其氧碳位于 δ 62.9. 在 δ 62.9 ~ 70.2 范围多条谱线的出现是由于受邻近基团的影响, 酯基及其氧碳存在多种化学环境所造成的; ^1H - ^{13}C CCOSY 还显示, (H) δ 4.2 与 (C) δ 62.9 相关, 进一

步证明亚甲基连接到甲酸上.

上述分析表明 PEG 降解后主要生成了甲酸酯结构, 示意如下.



该结果与红外谱图分析结果相吻合.

2.5 光催化降解机理讨论

在有机物光催化降解机理的研究中, 研究者通过氘同位素实验和电子自旋共振 (ESR) 测定已证明, $\cdot\text{OH}$ 是光催化氧化的主要氧化剂^[14]. 当 PEG 溶于水时, 其折迭型长链有较高的张力, 对夺取氢反应有较低的活化能^[15], 所以对自由基氧化反应非常敏感.

由以上对 PEG 反应前后的表征结果可知, PEG 在强氧化剂 $\cdot\text{OH}$ 等自由基作用下, 先无规断链形

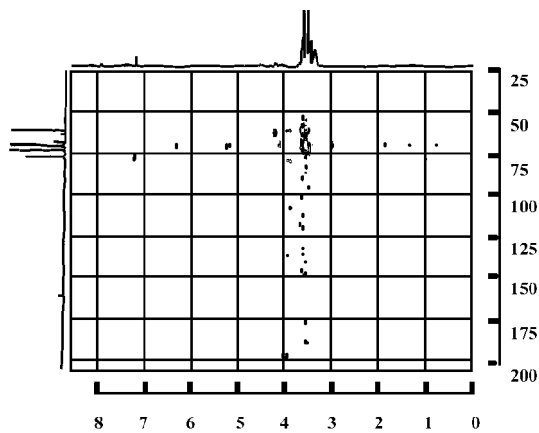


图 6 光降解后 PEG-10000 的¹H-¹³C COSY 谱
Fig. 6 ¹H-¹³C COSY spectra of PEG-10000 samples after 24 h degradation

成中间物(低分子量 PEG 和低分子量酯包括甲酸酯),碳原子个数逐渐减少. 由于实验中检测到 CO₂, 所以 PEG 最终被氧化为 CO₂和水.

其降解过程可推测为: 第一阶段形成初级产物(见图 7).

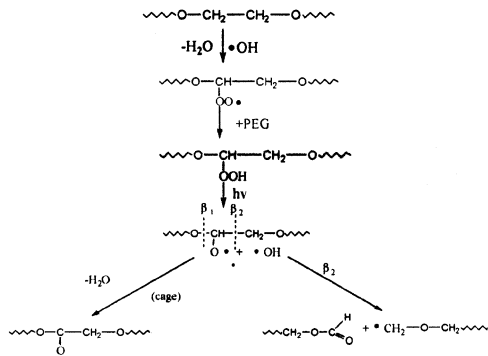


图 7 PEG 降解过程第一阶段示意
Fig. 7 The first degradation stage of PEG

由于产物中没有醛生成, 所以从 β₁ 处断链的可能性极小; 在实验条件下“笼壁效应”的产物也很少. 只有从 β₂ 处断链, 才有酯类化合物产生.

图 8 示出第二阶段, 有最终矿化产物 CO₂和

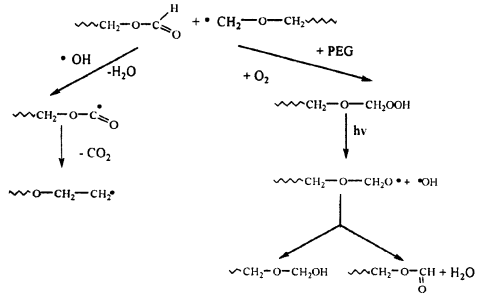


图 8 PEG 降解过程第二阶段示意
Fig. 8 The second degradation stage of PEG

H₂O 生成.

3 结 论

以纳米 TiO₂为催化剂, 光催化降解聚乙二醇水溶液, 其氧化过程中有低分子量聚乙二醇和低分子量酯包括甲酸酯生成, 最终矿化为 CO₂和 H₂O. 因此, 采用光催化降解技术处理该类高分子有机废水, 能彻底破坏有机物, 没有二次污染.

参考文献:

[1] Gong Yun-feng(龚云峰), Ding Heng-ru(丁恒如), Wu Chun-hua(吴春华). *Industrial Water Treatment*(工业水处理) [J], 2000, **20**(8): 1~4

[2] Liu Fang(刘芳), Gu Guo-wei(顾国维). *Energy Envi Prot*(能源环境保护) [J], 2002, **16**(3): 17~20

[3] Cui Yu-min(崔玉民), Han Jin-xia(韩金霞). *Fuel. Chem. Tech.*(燃料化学学报) [J], 2004, **32**(1): 123~128

[4] Minabe T, Tryk D A, Sawunyyama P, et al. *J. Photochem. Photobio. A: Chem.* [J], 2000, **137**: 53~62

[5] Yan Ri-Xuan(严瑞萱). *Water-soluble Polymer*(水溶性高分子) [M]. Beijing(北京): Chemical Industrial Press(化学工业出版社), 1998, 223

[6] Han Seongok, Kim Chongyoup, Kwon Dongsook. *Polymer Degradation and Stability*[J], 1995, **47**: 203~208

[7] Luo Shan-guo(罗善国), Chen Fu-tai(陈福泰), Tan Hui-min(谭惠民). *Polymer Mater. Sci. Engineer.*(高分子材料与工程) [J], 2001, **17**(4): 128~130

[8] Ding Yan-wei(丁延伟). *Master Dissertation*(硕士学位论文). Hefei(合肥) [D]: University of Science and Technology of China(中国科学技术大学), 2002

[9] Zhang Mei-zhen(张美珍). *Research Methods of Polymer*(聚合物研究方法) [M]. Beijing(北京): China Light Industrial Press(中国轻工业出版社), 2000, 125

[10] Zhou Ju-xing(周菊兴), Dong Bing-xiang(董丙祥). *Thermosetting Resin*(热固性树脂) [J], 2003, **18**(4): 22~24

[11] Scheirs J, Bigger S W, Delatycki O. *Polymer* [J], 1991, **32**(11): 2 014~2 019

[12] Zhao Tian-zeng(赵天增). *H-Nuclear Magnetic Resonance Spectrometry*(核磁共振氢谱) [M]. Beijing(北京): Beijing University Press(北京大学出版社), 1983, 171

[13] Shen Qi-feng(沈其丰). *¹³C-Nuclear Magnetic Resonance Spectrometry*(核磁共振碳谱) [M]. Beijing(北京): Beijing University Press(北京大学出版社), 1983, 291

[14] Mills G S. *Environ Sci. Technol.* [J], 1993, **27**(9): 1 681 ~ 1 690

[15] Bigger S W, Scheirs J, Billingham N C. *Polym. Int.* [J], 1991, **26**: 181 ~ 186

Mechanism Study on Photocatalytic Degradation of Polyethylene Glycol

WU Ying¹, CHEN Hong¹, FAN Chong-zheng²

(1. Department of Chemical and Material Engineering, Hefei University, Hefei 230022, China;
2. Department of Chemical Physics, University of Science and Technology of China, Hefei)

Abstract: Nanoscale TiO₂ is used as the photocatalyst in the degradation process of polyethylene glycol (PEG). The intermediates and products have been characterized by GC、TG、FT-IR、NMR. They are low molecular weight PEG, esters and other intermediates during degradation reaction. The PEG was finally mineralized to CO₂ and H₂O.

Key words: Photocatalysis; Polyethylene glycol; Reaction mechanism

中文核心期刊要目总览
(2004 年版)

O6 化学类核心期刊表

序号	刊 名	序号	刊 名	序号	刊 名
1	高等学校化学学报	9	理化检验. 化学分册	17	分子催化
2	分析化学	10	应用化学	18	分析测试学报
3	化学学报	11	高分子学报	19	化学物理学报
4	化学通报	12	有机化学	20	计算机与应用化学
5	中国科学. B 辑, 化学	13	无机化学学报	21	化学试剂
6	物理化学学报	14	分析试验室	22	结构化学
7	光谱学与光谱分析	15	色谱	23	化学研究与应用
8	催化学报	16	冶金分析	24	化学进展