

等离子体引发自由基增强光催化降解医用 PVC 的研究

李晓菁¹, 乔冠军^{1*}, 陈杰榕²

(1. 西安交通大学金属材料强度国家重点实验室, 西安 710049; 2. 西安交通大学能源与动力工程学院, 西安 710049)

摘要:研究了等离子体引发的自由基对锐钛矿 TiO_2 光催化降解医用聚氯乙烯(PVC)的影响. 等离子体改性前后 PVC 的表面特性通过接触角、表面张力、X-光电子能谱(XPS)、电子自旋共振(ESR)表征. 结果表明, 等离子体改性后 PVC 的表面自由能和润湿性增强, 水、丙三醇、硫代双乙醇的接触角减小. ESR 表明等离子体改性后 PVC 表面的自由基增加了 10 倍. 此外, 通过重量损失和扫描电镜(SEM)对比了 PVC- TiO_2 和等离子体改性 PVC- TiO_2 的光催化降解, 紫外光照 60 h 后, 等离子体改性 PVC- TiO_2 的失重率比 PVC- TiO_2 增加了 27.4%, SEM 显示光照后等离子体改性 PVC- TiO_2 的表面有大量的裂纹. 等离子体改性后 PVC 的光催化降解加剧.

关键词: 等离子体; PVC; TiO_2 ; 光催化降解; 自由基

中图分类号: X799.5 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2007)05-0963-06

Research on Enhanced Photocatalytic Degradation of Medical PVC by Plasma-initiated Free Radicals

LI Xiao-jing¹, QIAO Guan-jun¹, CHEN Jie-rong²

(1. State Key Laboratory of Mechanical Behavior of Materials, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China; 2. School of Energy Resources and Dynamic Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China)

Abstract: Effects of plasma-initiated free radicals on photocatalytic degradation of medical PVC with anatase TiO_2 were studied. Surface properties of PVC were characterized by the contact angle, surface tension, X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and electron spin resonance (ESR). The results indicate that the surface free energy and wettability of plasma-treated PVC increase greatly. The contact angles of distilled water, glycerin and dihydroxyethylsulfide for the plasma-treated PVC decrease. ESR reveals radicals on the surface of the plasma-treated PVC film nearly increase ten times. Moreover, the photodegradation of the PVC- TiO_2 was compared with that of plasma-treated PVC- TiO_2 through performing weight loss monitoring, scanning electron microscopic (SEM) analysis. Weight-loss rate of the plasma-treated PVC- TiO_2 increases 27.4% in comparison with that of PVC- TiO_2 under UV irradiation for 60 hours. SEM of the plasma-treated PVC- TiO_2 film shows a lot of crack on the surface after photodegradation. Plasma treatments aggravate the photocatalytic degradation of medical PVC.

Key words: plasma; PVC; TiO_2 ; photocatalytic degradation; radical

环境与发展已成为全球普遍关注的焦点. 垃圾处理问题, 特别是医院固体废弃物的处理正日益受到业内人士和全社会的关注. 随着一次性医疗用品被大量使用, 医疗废弃物的数量明显增加. 在医用方面, PVC 是一种通用型塑料, 软质 PVC 至今仍是大量使用的弹性体, 可用于各种软管、血液导管、输液及药液袋、血浆袋、抗血栓基材等, 医用 PVC 制品用量大, 回收难, 废弃在自然界中很难降解, 对生态环境造成很大的危害, 至今尚未找到一种满意的处理方法. 焚烧法可以使垃圾减容化, 是目前医院用的最多的方法. 但是, 医用塑料制品焚烧处理, 会产生一些有害物质和致癌灰尘, 影响生活环境^[1~4].

TiO_2 光催化剂在紫外光的激发下产生电子与空穴, 具有很强的氧化还原能力, 能将吸附在其表面上

的有机物彻底氧化成 CO_2 和 H_2O ^[5~9]. 等离子体技术作为高分子材料表面改性的一种手段可赋予材料表面各种新的物理和化学性能^[10~15], 但其应用于改善光催化降解性能尚未见报道. 本实验用等离子体对医用聚氯乙烯薄膜进行改性, 然后用纳米 TiO_2 光催化剂降解等离子体改性医用 PVC, 等离子体和纳米 TiO_2 光催化剂相结合, 对医用 PVC 输液袋的降解取得了较好的结果.

收稿日期: 2006-05-16; 修订日期: 2006-09-28

作者简介: 李晓菁(1974~), 女, 博士研究生, 主要研究方向为环境材料和光催化, E-mail: lixj@stu.xjtu.edu.cn

* 通讯联系人, E-mail: gjqiao@mail.xjtu.edu.cn

1 材料与方法

1.1 原料和试剂

纳米锐钛矿 TiO_2 (深圳市成股高新技术有限公司), PVC 输液袋 (西安赛百科洁医药包装有限公司), 氮气 (梅塞尔北方工业气体有限公司) 纯度优于 99.9%, 丙三醇 (西安市化学试剂厂, 分析纯), 硫代双乙醇 (上海化学试剂厂, 分析纯), 蒸馏水.

1.2 实验装置和仪器

等离子体改性装置是自行设计由北京创威纳公司加工的反应器, 射频电源用中国科学院微电子中心生产的 SY-500 W 射频电源, 频率为 13.56 MHz, JY-82 型接触角测定仪 (承德试验机厂), 梅特勒 AX504DR 电子分析天平 (瑞士梅特勒-托利多集团), 紫外辐照计 UV-A 型 (北京师范大学光电仪器厂), 400 W 紫外线高压汞灯, 主波长为 365 nm (北京电光源研究所), SK7200H 型超声波振荡器 (上海科导超声仪器有限公司).

1.3 表征方法

接触角采用 JY-82 型接触角测定仪进行测量, 测量温度 $20^\circ\text{C} \pm 1^\circ\text{C}$. 每个样品薄膜在不同位置测量 3 个液滴, 取平均值, 接触角的测量在等离子体改性后立即进行.

采用接触角测定仪, 在温度 20°C , 湿度 40% 的条件下, 分别用蒸馏水、丙三醇、硫代双乙醇测定其接触角. 当固体表面被湿润时, 把各相的表面张力分解为 γ^a (色散力)、 γ^b (偶极矩力)、 γ^c (氢键力), 采用固体表面张力 γ_s 的扩展 Fowkes 式求解法, 计算 PVC 表面的表面张力及其分量^[16].

样品的形貌分析采用日本日立 X-650 型扫描电子显微镜进行分析 (SEM). X-射线光电子能谱分析采用美国 Perkin Elmer 公司的 PHI1600ESCA SYSTEM, 以 Mg K α 为 X 射线源, 仪器与样品间的掠射角为 60° , 对样品进行定量定性分析.

ESR 分析采用德国 BRUKER 公司型号为 ER-200D 的电子自旋共振波谱仪, 工作频率为 3 cm 微波波段 (X-波段), 中心磁场为 3 385 Gs, 扫描宽度为 4 000 Gs, 微波频率为 9.54 GHz, 放大倍数为 80 000, 温度为 298 K, 扫描时间 100 s.

1.4 实验方法

将 PVC 薄膜放置在反应气中支架上, 关闭进样窗口, 打开真空计, 校准定标电流, 然后打开流量计, 真空泵, 高频电源, 通氮气. 利用真空泵, 将反应室的气体抽到的一定压力 (本底气压), 立即启动放电按

钮, 反应室产生辉光, 形成氮等离子体, 轰击基体表面, 至所需时间后停止, 轻轻旋转通大气阀门, 关闭真空泵, 打开反应室外盖, 取出样品.

取 0.2 g 左右等离子体改性的一次性 PVC 输液袋薄膜, 放入玻璃器皿中; 用医用注射器在 PVC 膜表面分散 0.2 mL 质量浓度为 0.05% TiO_2 光催化剂悬液. 玻璃器皿距紫外线光源 6 cm, 光催化降解在自制铝箱中 ($1\text{ m} \times 0.5\text{ m} \times 0.5\text{ m}$) 室温下进行. 同时进行无光催化剂的对比实验, 分别称取每个薄膜光催化降解前后的质量, 计算薄膜失重率^[17]. 每隔 12 h 称重, 降解 60 h 结束后, 用蒸馏水淋洗 PVC 膜清除催化剂粉体, 自然晾干备用.

2 结果与讨论

2.1 等离子体改性对接触角的影响

2.1.1 放电功率对接触角的影响

图 1 为放电功率对接触角的影响, 固定处理时间为 60 s, 气体压力为 10 Pa, 改变放电功率, 考察 PVC 的接触角.

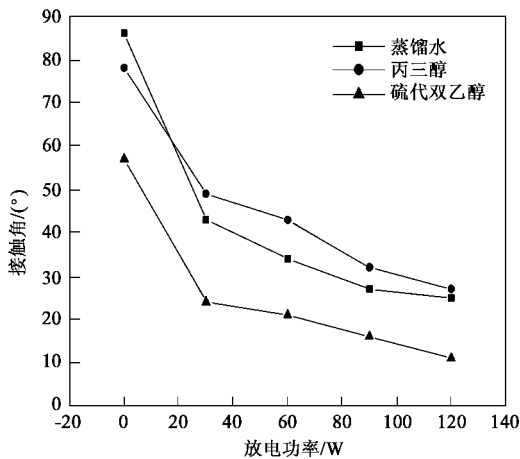


图 1 放电功率对接触角的影响
Fig.1 Effect of discharge power on contact angle

等离子体改性后, PVC 表面产生的具有高活性自由基与氧气结合, 引入极性含氧基团, 则 PVC 润湿性增强, 接触角减小. 从图 1 可以看出, 等离子体改性后, 随着放电功率的增大, PVC 的蒸馏水、丙三醇、硫代双乙醇接触角迅速降低, 当功率达到 90 W 后, 接触角缓慢降低. 这是由于输出功率增加时, 定量氮气分子获得的能量增大, 则氮气的电离度以及活性粒子的平均能量增高, 使得活性粒子对 PVC 的作用几率和强度增强, 从而增加了表面改性效果. 但是, 当功率增加到 90 W 后, 氮气的电离度以及活性

粒子的平均能量增大的同时，还加速活性物种间的碰撞，导致活性粒子的淬灭而失活，因此，接触角减小变得缓慢，表面改性效果不十分明显。

2.1.2 放电时间对接触角的影响

图2为放电时间对接触角的影响，固定放电功率为90 W，气体压力为10 Pa。

从图2可以看出，等离子体改性后，随着放电时间增大，PVC的蒸馏水、丙三醇、硫代双乙醇接触角都急剧降低，处理30 s后变化不大。这是因为随着放电时间的增加表面反应程度逐渐增大，在处理30 s后接近完全。

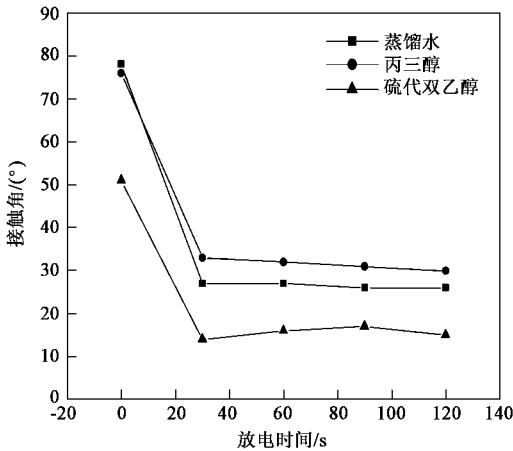


图2 放电时间对接触角的影响
Fig.2 Effect of discharge time on contact angle

2.1.3 气体压力对接触角的影响

图3为气体压力对接触角的影响，固定放电功率为90 W，处理时间60 s。

从图3可以看出，随着气体压力的增大，接触角逐渐升高。这是因为在一定的放电功率下，气体压力增大，放电后粒子密度增大，粒子运动的平均自由程减小，则在等离子体自身的电场和磁场中被加速的时间较短，从而具有的能量较低，使PVC表面反应程度降低。

2.2 等离子体改性对PVC表面能的影响

表1为PVC的表面能及其分量，PVC经等离子体改性，引入含氧和含氮基团，当放电功率为0、30、60、90、120 W，表面张力分别从 52.7×10^{-5} N/cm分别变为 74.34×10^{-5} 、 80.79×10^{-5} 、 103.69×10^{-5} 、 108.47×10^{-5} N/cm，放电功率为120 W时，等离子体改性PVC比未处理PVC表面 γ_s^a （色散力）下降52.1%， γ_s^b （偶极矩力）增大1.9倍， γ_s^c （氢键力）增大大约59倍。由于氢键和偶极-偶极间在界面垂直方向

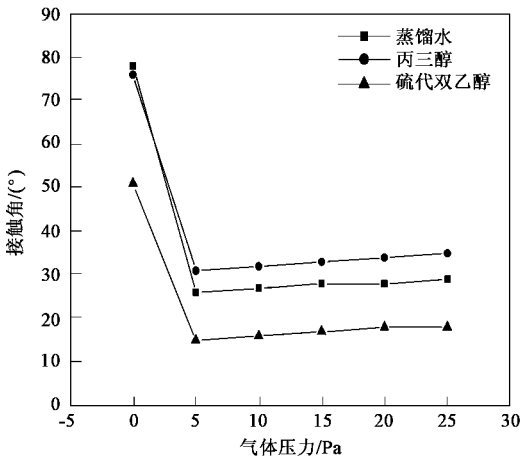


图3 气体压力对接触角的影响
Fig.3 Effect of gas pressure on contact angle

上的相互作用，使固体表面可润湿性增强，固体表面氢键力分量是影响表面自由能，改善润湿性的重要因素。

表1 PVC的表面能及其分量 ¹⁾ $\times 10^{-5}$ /N·cm ⁻¹				
Table 1 Surface energy and component of PVC $\times 10^{-5}$ /N·cm ⁻¹				
放电功率/W	$\gamma^2)$	γ_s^a	γ_s^b	γ_s^c
0	52.7	28.54	23.72	0.44
30	74.34	15.05	12.78	46.51
60	80.79	13.14	22.30	45.35
90	103.69	11.27	54.83	37.59
120	108.47	13.66	68.39	26.42

1) 等离子体改性条件为：60 s，10 Pa；2) $\gamma = \gamma_s^a + \gamma_s^b + \gamma_s^c$ 。其中： γ_s^a （色散力）、 γ_s^b （偶极矩力）、 γ_s^c （氢键力）

2.3 等离子体改性PVC的XPS分析

图4为不同放电功率条件下等离子体改性PVC表面C_{1s}的拟合峰谱图，由图4可知，不同处理条件下的PVC薄膜的C_{1s}峰形态发生了明显变化，说明其表面结构组成发生了变化。另外，医用PVC表面的C_{1s}峰可以分解为4个峰的叠加，它们是CH_n（~284.6 eV），C—OH（~286.1 eV），C=O（~288.0 eV），O—C=O（~290.2 eV），但是表面的含氧极性基团含量却大不相同，因而势必产生不同的改性结果。未处理PVC的C_{1s}峰中的O来自于增塑剂酯基。

表2为放电功率对PVC表面不同官能团含量的影响，从表2中可以看出，医用PVC薄膜经等离子体表面改性之后O_{1s}/C_{1s}明显增加，由未处理的0.116增加到处理后的0.150以上，当放电功率为90 W时，增加的幅度最大，最大达到0.301。由此可

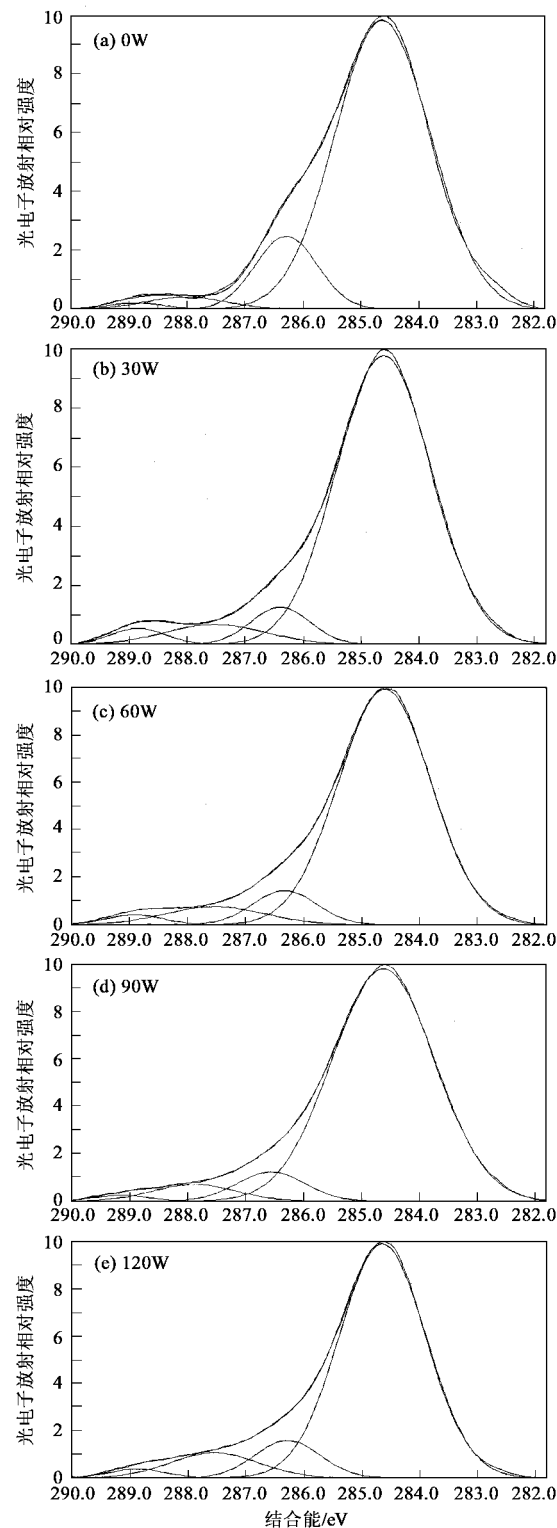


图4 不同放电功率 PVC 表面的 C_{1s} 拟合峰谱图

Fig.4 Fit peak of C_{1s} on the surface of PVC under different discharge power

见,等离子体改性后,薄膜表面的含氧量增加,说明表面引进了含氧基团.这是因为,等离子体改性后,在 PVC 表面生成很多高化学活性的自由基,放电结

束后,这些自由基与进入反应室空气中的氧气接触,在 PVC 表面引入氧原子,导致了表面含氧基团的增加.从图 4 中可以看出,等离子体表面改性后含氧基团在 C_{1s} 峰的比例大大增加,表明等离子体改性使 PVC 膜表面的—C=O—等含氧基团数量提高.尤其是放电功率为 90 W 时,—C=O—等含氧基团相对于未处理的 PVC 多的多.其原因是等离子体改性增强了自由基的表面修饰作用.由此可见,经等离子体改性后—C=O—等含氧基团被引进膜的表面,使材料表面极性改变,进而亲水性得到改善.

2.4 等离子体改性 PVC 的 ESR 分析

图 5 为未处理 PVC 和等离子体改性 PVC 的 ESR,等离子体改性条件为:90 W,60 s,10 Pa.从图 5 中看出,未处理 PVC、等离子体改性 PVC 都有顺磁性物质,只是含量不同.未处理 PVC 最高峰纵坐标数值在 200 左右,等离子体改性 PVC 最高峰纵坐标数值在 2000,等离子体改性 PVC 自由基的信号强度约为未处理 PVC 的 10 倍.具有未配对电子的分子,其化学活性高,因此,在紫外光照射下,等离子体改性 PVC 更容易在 TiO_2 的催化作用下发生降解.

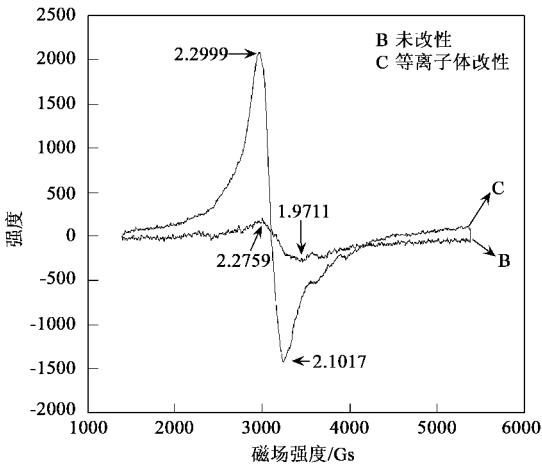


图5 未处理 PVC 和等离子体改性 PVC 的 ESR

Fig.5 ESR of original PVC and plasma-treated PVC

2.5 光催化降解 PVC 的 SEM 分析

图 6 为光催化降解 60 h 后,PVC 薄膜表面的 SEM,等离子体改性条件为:90 W,60 s,10 Pa.图 6 中可见,图 6(a)表面平整,图 6(b)有很多不规则的凹坑,并出现很明显的裂纹,图 6(b)中的 PVC 腐蚀程度明显大于图 6(a).而且从图 6(b)的形貌可以看出,光催化降解反应发生在 PVC/TiO_2 界面.这是 TiO_2 吸收紫外光后,产生的电子与空穴,进而生成强氧化·OH,·OH将其周围的高分子有机物发生自由

表 2 放电功率对 PVC 表面不同官能团含量的影响¹⁾

Table 2 Effect of discharge power on content of different function groups on the surface of PVC

放电功率/W	—C—H	—C—OH	—C=O	O=C—O—	O _{1s} /C _{1s}	Cl _{2p} /C _{1s}
0	82.67	13.34	2.95	1.04	0.116	0.144
30	84.08	6.75	6.34	2.82	0.243	0.023
60	83.04	8.19	6.71	2.06	0.282	0.018
90	79.92	9.50	8.64	1.94	0.301	0.014
120	86.80	7.14	4.95	1.11	0.150	0.022

1) 等离子体改性条件为:60 s, 10 Pa

基反应,将其氧化生成 CO₂ 和 H₂O 所造成的.等离子体改性后,PVC 表面生成很多自由基,这些自由基引发了·OH的反应,所以 TiO₂ 作为光催化剂降解 PVC 薄膜时,对等离子体改性 PVC 的氧化能力更强.

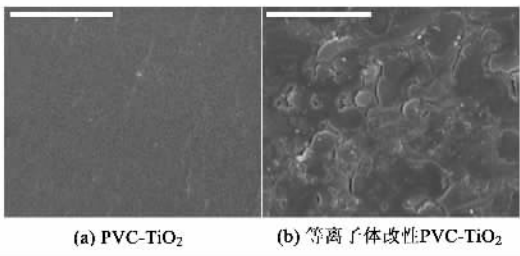


图 6 光催化降解 PVC 的 SEM

Fig.6 SEM morphology of PVC under UV irradiation for 60 h

2.6 光催化降解 PVC 的失重分析

图 7 为 PVC-TiO₂ 和等离子体改性 PVC-TiO₂ 紫外光降解曲线,等离子体改性条件为:90 W,60 s,10 Pa.图 7 中可见,PVC 在紫外光的辐射下发生降解的失重率较低,400 W 紫外灯光照 60 h,PVC-TiO₂ 质量损失为 1.428%,等离子体改性 PVC-TiO₂ 质量损失为 1.966%.

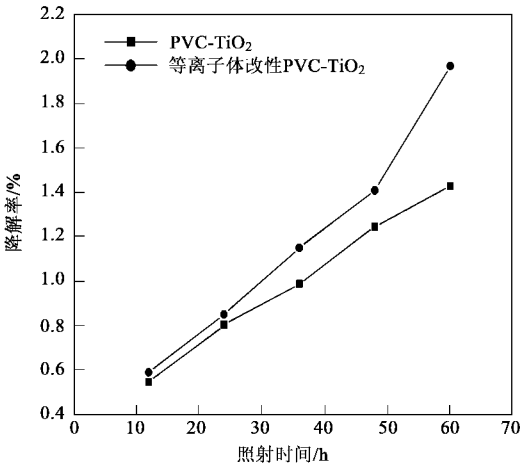


图 7 PVC-TiO₂ 和等离子体改性 PVC-TiO₂ 光降解的失重

Fig.7 Mass loss of PVC-TiO₂ and plasma-treated PVC-TiO₂ in the degradation process

TiO₂ 为 *n* 半导体,在紫外光的激发下产生电子与空穴,它们具有很强氧化还原能力,能将吸附在其表面的有机物最终氧化成 CO₂ 和 H₂O,使失重率明显增大.等离子体改性 PVC-TiO₂ 质量损失大于 PVC-TiO₂,这是因为未改性 PVC 亲水性较低,TiO₂ 悬液只能以液滴的形式滞留在 PVC 表面,TiO₂ 和 PVC 的接触面积较小,PVC 的降解率较低;等离子体改性后,PVC 的亲水性增强,接触角减小,TiO₂ 悬液铺展较完全,则 PVC 表面分布一层 TiO₂ 悬液薄膜,增大了 TiO₂ 光照后产生的强氧化剂·OH 与 PVC 发生反应的几率.另外,等离子体改性 PVC 表面生成很多自由基,而 TiO₂ 紫外光照后生成的强氧化剂·OH 降解有机物的反应是自由基反应,PVC 表面生成很多自由基诱发了 TiO₂ 的光化学活性,使更多的 PVC 被降解.

3 结论

(1) 氮等离子体改性医用 PVC 后,PVC 表面的接触角减小,亲水性增强,表面能增加,其中氢键力分量对表面能增加的贡献最大.

(2) 等离子体改性 PVC 后,在表面引入了极性含氧基团,改性条件为 90W,60 s,10 Pa 时,表面含氧基团含量最大,Cl_{2p}/C_{1s} 最小.

(3) 等离子体改性 PVC 后,在 PVC 表面引发了很多自由基,这些自由基的化学活性很高,降低了 TiO₂ 光催化降解 PVC 的活化能.

参考文献:

[1] Sun R D, Irie H, Nishikawa T, *et al.* Suppressing effect of CaCO₃ on the dioxins emission from poly (vinyl chloride) (PVC) incineration[J]. Polymer Degradation and Stability, 2003, **79**(2): 253 ~ 256.

[2] Sun R D, Nishikawa T, Nakajima A, *et al.* TiO₂/polymer composite materials with reduced generation of toxic chemicals during and after combustion-Effect of HF-treated TiO₂ [J]. Polymer Degradation and Stability, 2002, **78**(3): 479 ~ 484.

- [3] 李水清, 池涌, 李威武, 等. 固定床 PVC 燃烧脱氯的机理和试验[J]. 环境科学, 2001, **22**(2): 95 ~ 100.
- [4] 季春生, 吕子安, 连晨舟, 等. PVC 燃烧时 HCl 的释放规律[J]. 高分子学报, 2005, **5**: 674 ~ 677.
- [5] Shang J, Chai M, Zhu Y J. Solid-phase photocatalytic degradation of polystyrene plastic with TiO_2 as photocatalyst[J]. Solid State Chemistry, 2003, **174**(1): 104 ~ 110.
- [6] 熊裕华, 李凤仪. Fe^{3+} 掺杂 TiO_2 光催化降解聚乙烯薄膜的研究[J]. 物理化学学报, 2005, **21**(6): 607 ~ 611.
- [7] Gesenhues U. Influence of titanium dioxide pigments on the photodegradation of poly(vinyl chloride) [J]. Polymer Degradation and Stability, 2000, **68**(2): 185 ~ 196.
- [8] Kemp T J, McIntyre R A. Transition metal-doped titanium(IV) dioxide: Characterisation and influence on photodegradation of poly(vinyl chloride) [J]. Polymer Degradation and Stability, 2006, **91**(1): 165 ~ 194.
- [9] Matuana L M. Photoaging and stabilization of rigid PVC/wood-fiber composites[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2001, **80**(11): 1943 ~ 1950.
- [10] 李茹, 陈杰璐, 陈军, 等. 远程等离子体改善 PVC 生物填料表面性能的研究[J]. 环境科学, 2006, **27**(1): 43 ~ 46.
- [11] Okuji S, Sekiya M, Nakabayashi M, *et al.* Surface modification of polymeric substrates by plasma-based ion implantation [J]. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 2006, **242**(1): 353 ~ 356.
- [12] Carmen M, Paredes J. Effects of oxygen and carbon dioxide plasmas on the surface of poly(ethylene terephthalate) [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2005, **287**(1): 57 ~ 66.
- [13] Liu Chaozong, Norman M D, Meenan B J. Statistical analysis of the effect of dielectric barrier discharge (DBD) operating parameters on the surface processing of poly(methylmethacrylate) film[J]. Surface Science, 2005, **575**(3): 273 ~ 286.
- [14] Gurunvet S, Rao G M, Manoj K, *et al.* Plasma surface modification of polystyrene and polyethylene[J]. Applied Surface Science, 2004, **236**(1): 278 ~ 284.
- [15] Huang N, Yang P, Leng Y X, *et al.* Surface modification of biomaterials by plasma immersion ion implantation[J]. Surface and Coatings Technology, 2004, **186**(1): 218 ~ 226.
- [16] Fu R K Y, Mei Y F, Wan G J, *et al.* Surface composition and surface energy of Teflon treated by metal plasma immersion ion implantation [J]. Surface Science, 2004, **573**(3): 426 ~ 432.
- [17] Cho S M, Choi W Y. Solid-phase photocatalytic degradation of PVC- TiO_2 polymer composites [J]. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2001, **143**(2): 221 ~ 228.