中国科学 B辑:化学 2009 年 第 39 卷 第 12 期: 1638 ~ 1646
www.scichina.com chem.scichina.com
《中国科学》杂志社
SCIENCE IN CHINA PRESS

可见光照射下温敏锌酞菁共聚物光催化氧化对氯苯酚

陈文兴*, 吕汪洋, 申晓媛, 姚玉元

浙江理工大学材料与纺织学院, 先进纺织材料与制备技术教育部重点实验室, 杭州 310018

* 通讯作者, E-mail: chenwxg@yahoo.com.cn

收稿日期: 2009-05-05; 接受日期: 2009-05-30

摘要 将含有不饱和双键的四马来酰胺基锌酞菁(ZnMPc)与*N*-异丙基丙烯酰胺(NIPA)共聚, 制备得到一种新型温敏锌酞菁共聚物光催化剂: P(NIPA-co-ZnMPc), 采用差示扫描量热法测得其低临界溶解温度(LCST)为33.5℃. 在可见光照射下利用氧气作为氧化剂, P(NIPA-co-ZnMPc)能有效地催化氧化对氯苯酚(4-CP), 与小分子ZnMPc相比, P(NIPA-co-ZnMPc)具有更高的光催化活性. 两者在水溶液中的紫外-可见光谱图显示, 共聚后大分子链的阻隔作用能有效地抑制酞菁分子的二聚, 从而大大提高了其催化活性. 温度对其光催化活性的实验结果显示, P(NIPA-co-ZnMPc)在其 LCST 附近具有最高的催化效率, 说明催化剂的聚集态结构对其光催化活性产生直接影响, 通过测定其在不同温度下的流体力学半径, 可推测在其 LCST 附近发生了分子间的疏水聚集, 会对4-CP起富集作用, 从而加快了光催化反应速率. 该光催化剂可通过均相催化异相分离实现循环利用, 实验表明该催化剂具有较高的稳定性.

关键词 锌酞菁 温敏 共聚物 可见光 光催化 氯酚

1 引言

酚类化合物作为普遍使用的化工原料, 是一类广泛存在的有机污染物, 由于其毒性大,难生物降解, 具有致癌、致畸、致突变的三致效应, 且可通过食物链在生物体内富集, 已被各国环保部门列入优先控制污染物行列[1]. 目前处理酚类废水的方法有生物法、物理吸附法和化学氧化法等[2~4], 生物法处理周期长、处理效率低, 且酚类化合物的毒性会降低微生物的活性[5]. 物理吸附法处理速度快, 但仅是将污染物进行了简单的转移, 无法将污染物彻底去除, 而且还存在吸附饱和问题. 化学氧化法处理效率高但能耗大, 甚至会带来二次污染. 与之相比, 光催化氧化技术拥有显著的优势: 它可利用太阳光作为能源来激发光催化剂,在常温下可将酚类化合物氧化成无毒无害的物质, 且具有广普性[6~9]. 因此, 为了提高酚类化合物的降解速率和降解程度, 开发高效的光催化剂, 特别是可见光响应的光催化剂, 具有十分重要的意义.

金属酞菁类化合物由于具有较窄的禁带宽度(带隙能E_g约为 2.0 eV), 对 600~800 nm可见光有强的吸收, 加上它良好的热稳定性和化学稳定性, 使其在可见光催化领域展示了极大的应用空间. 然而由于金属酞菁溶解性较差, 难溶于常用有机溶剂, 尤其难溶于水, 这极大地限制了其在光催化领域的应用. 解决这一问题主要有两种途径: 在金属酞菁分子大环上引入亲水性基团制备出水溶性的金属酞菁衍生物[10,11], 该方法虽然极大地改善了金属酞菁的溶解性, 但金属酞菁不易回收且易于形成无活性的二聚体; 另外

一种途径是将酞菁负载到聚苯乙烯、离子交换树脂和纤维等载体上得到负载型金属酞菁催化剂[12~14], 可有效改善酞菁的单分子分散性, 同时也为催化剂回收提供了便利, 但是载体的引入会严重影响光的透过率, 其光催化效率一般不高. 因此, 本文考虑合成一种既有水溶性又便于分离的金属酞菁高分子催化剂, 用于酚类化合物的光催化降解.

聚(*N*-异丙基丙烯酰胺)(PNIPA)是一类典型的温敏型智能高分子, 其水溶液存在一个低临界溶解温度(LCST), 温度低于LCST时聚合物处于溶解状态, 溶液澄清透明, 而一旦高于LCST便沉淀析出, 发生相分离[15]. 正是由于这种特性, PNIPA及其共聚物在生物、医药及催化等领域都有广泛的应用[16~18]. 我们前期研究已经制备出水溶性且含有不饱和双键的锌酞菁衍生物(四马来酰胺基锌酞菁, ZnMPc)[11]. 本文将ZnMPc与*N*-异丙基丙烯酰胺(NIPA)共聚, 制得一种温敏锌酞菁光催化剂: P(NIPA-co-ZnMPc). 我们选取对氯苯酚(4-CP)为研究对象, 利用超高效液相色谱检测P(NIPA-co-ZnMPc)对4-CP的光催化氧化效率, 反应产物通过气相色谱-质谱联用(GC-MS)方法进行分析, 考察了温度对光催化氧化4-CP的影响, 并通过动态光散射技术测定不同温度下该催化剂的流体力学半径, 进而探讨P(NIPA-co-ZnMPc)的聚集态结构对其光催化活性的影响.

2 实验部分

2.1 试剂

四马来酰胺基锌酞菁(ZnMPc)为实验室自制[11]; *N*-异丙基丙烯酰胺: 分析纯, 使用前在甲苯/正己烷(体积比 1∶1)重结晶三次; *N*,*N*-二甲基甲酰胺(DMF)、丙酮、四氢呋喃(THF)、过硫酸铵(APS)、*N*,*N*,*N*′,*N*′-四甲基乙二胺(TEMED)、对氯苯酚(4-CP)、甲酯化试剂trimethylsulfonium hydroxide($Me_3S^+OH^-$)及其他通用试剂均为分析纯.

2.2 仪器

紫外可见光谱仪(Hitachi U-3010), 差示扫描量热仪(DSC, Perkin Elmer), 十八角度激光光散射仪(DAWN HELEOS II, Wyatt), 示差折光检测器(Optilab rEX, Wyatt), 凝胶色谱(Waters 515 系统), 原子吸收光谱仪(Thermo Sollar M6), 光化学反应器(XPA-7, 利用波长为 400 nm 的滤光片过滤除去紫外光, 南京胥江机电厂), 超高效液相色谱(UPLC, Waters), 气质联用仪(6890N气相色谱和5973i质谱检测器, Agilent).

2.3 PNIPA 和 P(NIPA-co-ZnMPc)的制备

以APS和TEMED为引发剂体系, 在水溶液中通过自由基聚合得到PNIPA[19]. P(NIPA-co-ZnMPc)的制备过程如图 1 所示, 将 0.134 g的ZnMPc溶解在 150 mL碱性水中, 搅拌至ZnMPc完全溶解, 然后加入 2.543 g的NIPA, 调节溶液pH为 8, 通氮气鼓泡 60 min, 然后用注射器加入2.288 mL的APS和0.229 mL的TEMED, 密闭体系, 25 ℃下搅拌反应 18 h后停止. P(NIPA-co-ZnMPc)的提纯: 将聚合物水溶液加热至50℃放置 30 min, 沉淀完全后离心分离, 将沉淀再溶解于 100 mL去离子水中, 溶解和沉淀过程反复 3 遍, 除去未聚合的NIPA单体和引发剂. 所得聚合物经真空干燥, 恒重后溶解于 40 mL丙酮中, 离心分离除去未反应的ZnMPc. 取上层丙酮清液, 50℃下真空干燥至恒重, 得 2.17 g的P(NIPA-co-ZnMPc).

2.4 P(NIPA-co-ZnMPc)的性能表征

溶解性测试: 分别称取 0.01 g 的 ZnMPc、PNIPA 和 P(NIPA-co-ZnMPc), 将它们加入到 THF、DMF 和水等溶剂中, 在 25℃水浴中振荡 24 h, 过滤得到不溶物并干燥至恒重(记为 m), 按下式计算样品的溶解率(η): $\eta=\frac{0.01-m}{0.01}\times100\%$, 其中$\eta$ <0.1%, 不溶; 0.1% ≤η<1%, 微溶; η≥1%, 可溶.

将 PNIPA 和 P(NIPA-co-ZnMPc)分别溶解在乙醇和丙酮中, 在紫外-可见光谱仪上进行测试. 另外, ZnMPc 和 P(NIPA-co-ZnMPc)在水中的紫外-可见光谱也采用同样的方法进行测试. 采用微波消解-火焰原子吸收光谱法测定 P(NIPA-co-ZnMPc)中锌元素的含量, 从而可根据锌元素的含量计算出锌酞菁在共聚物中的含量. 采用凝胶色谱与十八角度激光光散射仪的联用技术对 PNIPA 和 P(NIPA-co-ZnMPc)的分子量及其分布进行测定, 色谱柱为三个串联的水相柱(Waters Ultrahydrogel 250, 500 和 2000, 7.8×300 mm), 以水为溶剂, 流速为 1 mL/min, 样品进样前用 0.2 μm

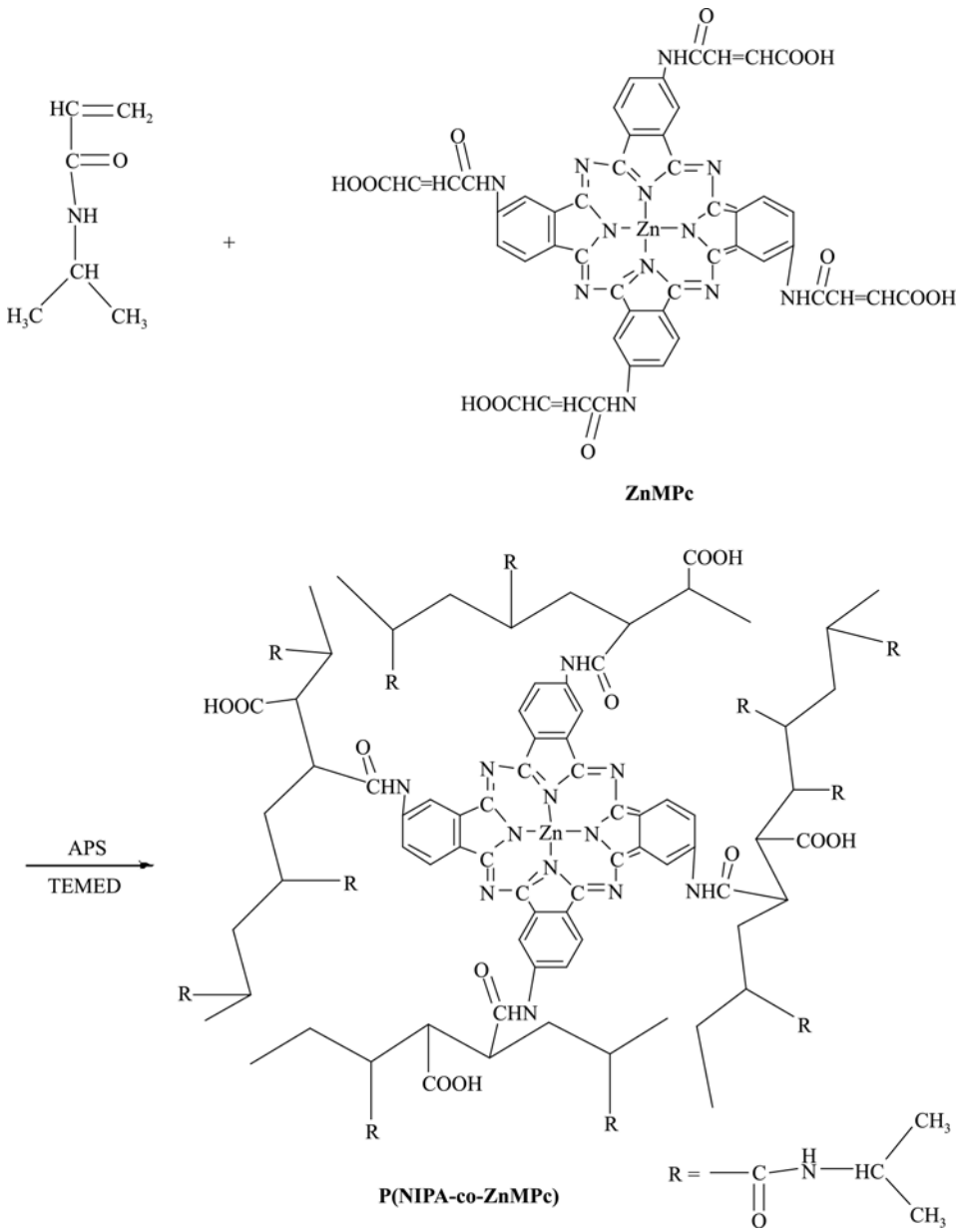

图 1　锌酞菁温敏共聚物的合成

的过滤头进行过滤. 另外, 通过十八角度激光光散射仪的动态激光光散射模式对 P(NIPA-co-ZnMPc)在不同温度下的流体力学半径(*Rh*)进行测定. 将 P(NIPA-co-ZnMPc)用超纯水配置成一定浓度的水溶液，用差示扫描量热仪(DSC), 以1℃/min的升温速率, 在0~60℃的温度范围内对其进行热分析, 测试其温敏性能.

2.5　光催化氧化 4-CP 及产物分析

配制浓度为 5×10^{-5} mol/L 的 4-CP 溶液, 取 30 mL 溶液于反应试管中, 调节 pH 至指定值, 取适量的 PNIPA、ZnMPc 或 P(NIPA-co-ZnMPc)分别加入到溶液中, 在一定反应温度下, 开启搅拌器及灯源(加400 nm 滤光片), 每隔一定时间取样, 用 UPLC 检测 4-CP 浓度的变化. UPLC 测试条件: 色谱柱为 ACQUITY UPLC BEN C18 1.7 μm, 2.1 × 50 mm; 柱温为 30℃; 流动相为质量分数 0.1% H_3PO_4 水溶液(40%) + 乙腈(60%); 流速为 0.4 mL/min; 检测波长为 227 nm; 进样体积为 5 μL.

采用 GC-MS 对 4-CP 光催化氧化 4 h 的产物进行分析, 由于样品的浓度较低, 且羧酸类物质(预测产物)沸点较高难以汽化, 故分析前对氧化产物进行了浓缩、萃取、甲酯化处理. 具体制样过程如下: 将反应后的溶液加入适量的 NaCl 并升温至 60℃, 相分离后离心除去 P(NIPA-co-ZnMPc), 将离心上层溶液的 pH 调至 2, 在旋转蒸发仪上进行减压蒸馏, 当溶液浓缩至 5 mL 左右时, 分别用 25 mL 的乙醚萃取三次, 将得到的乙醚溶液经无水硫酸钠除水后再减压蒸馏, 使乙醚全部挥发, 然后加入 1.5 mL 甲醇和 0.5 mL $Me_3S^+OH^-$, 在 50℃振荡反应 10 min, 得到氧化产物的甲酯化衍生物. 将此样品在 GC-MS 上进行测试分析, 载气流速为 0.5 mL/min, 程序升温: 初始温度 40℃, 保持 5 min, 以 10℃/min 的温度梯度升至 280℃.

3 结果与讨论

3.1 P(NIPA-co-ZnMPc)的溶解性能

表 1 列出了 ZnMPc、PNIPA 和 P(NIPA-co-ZnMPc)在不同溶剂中的溶解性. 可以看出, P(NIPA-co-ZnMPc)的溶解性比 ZnMPc 有了明显改善, 不但能溶于 DMF 和水等强极性溶剂, 而且还能溶于常见的中等极性溶剂, 如 $CHCl_3$、乙醇和丙酮等, 与均聚物 PNIPA 的溶解性十分相似, 另外, 通过原子吸收光谱可以测得 P(NIPA-co-ZnMPc)中锌酞菁含量为 3.08×10^{-5} mol/g(质量百分含量为 3.214%). 由于 ZnMPc 的含量相对较少, NIPA 在共聚物中占绝对优势, 主要表现为 NIPA 的溶解性, 因此, 与 NIPA 共聚后 ZnMPc 的溶解性得到了极大提高.

表 1 ZnMPc、PNIPA 和 P(NIPA-co-ZnMPc)的溶解性 a)

Sample	THF	$CHCl_3$	乙醇	丙酮	DMF	水
ZnMPc	±	–	–	–	+	+ (pH≥7)
PNIPA	+	+	+	+	+	+
P(NIPA-co-ZnMPc)	+	+	+	+	+	+

a) "+" 可溶; "–" 不溶; "±" 微溶

3.2 P(NIPA-co-ZnMPc)的结构表征

图 2 为 PNIPA 和 P(NIPA-co-ZnMPc)在乙醇(a)和丙酮(b)中的紫外可见光谱图. 无论在乙醇还是丙酮中 PNIPA 在 300~800 nm 之间均无任何吸收, 而在

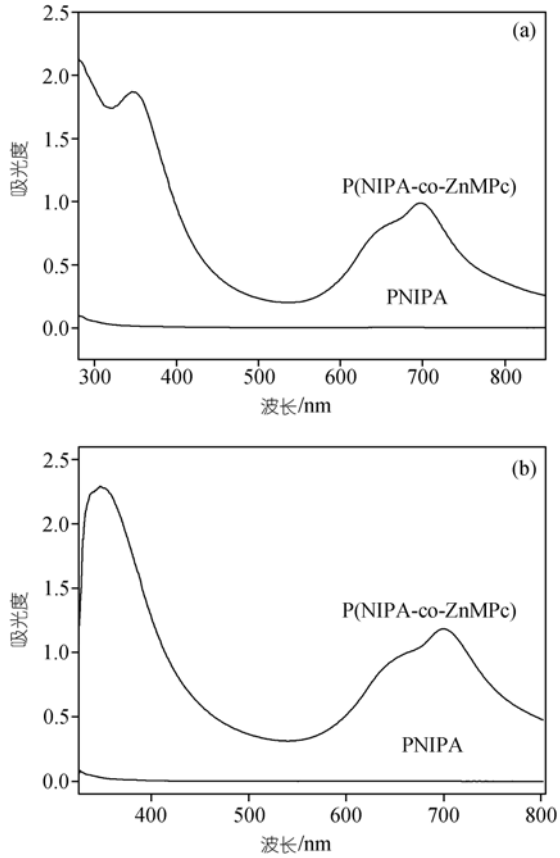

图 2 PNIPA 和 P(NIPA-co-ZnMPc)在乙醇(a)和丙酮(b)中的紫外-可见光谱图

P(NIPA-co-ZnMPc)谱图中出现两个明显的酞菁特征吸收带(B 带: 300~400 nm; Q 带: 600~750 nm), 从图 1 可以看出, 小分子酞菁 ZnMPc 在这两种溶剂中都是不溶的, 也就排除了小分子 ZnMPc 存在的可能, 因此可以推断酞菁分子在乙醇和丙酮中是以 ZnMPc 和 NIPA 共聚物的形式出现, 即 ZnMPc 已与 NIPA 发生了共聚反应.

通过 GPC 与十八角度激光光散射仪联用技术测得 PNIPA 的数均和重均分子量分别为 549000 和 593000, 而 P(NIPA-co-ZnMPc)的数均和重均分子量分别为 283000 和 298000, 所得共聚物的分子量比 PNIPA 均聚物小了接近一半, 这是由于 ZnMPc 的结构相对较大, 使共聚时位阻效应增加, 从而影响了链的增长.

3.3 P(NIPA-co-ZnMPc)的温敏性能

本文通过 DSC 来考察 P(NIPA-co-ZnMPc)在水溶

液中的温敏性, 测定其水溶液在升温过程中吸热量的变化, 结果如图 3 所示. 由图可见, P(NIPA-co-ZnMPc)的水溶液出现了一个明显的吸热峰, 说明此处溶液发生了相转变, 将该吸热峰的起点 33.5℃作为 P(NIPA-co-ZnMPc)的 LCST. 由于 P(NIPA-co-ZnMPc)在水溶液中分子链上的酰胺基能和周围的水分子形成氢键，并与疏水部分(碳链和侧基异丙基)的疏水力构成平衡. 低温时氢键起主要作用, 大量水分子在分子链周围形成水化层, 导致整个分子链能够很好地舒展, 分子链之间也能够很好地分散, 宏观上聚合物表现为溶解状态. 温度升高, 水分子运动加剧, 升高到一定程度, 氢键被破坏, 聚合物周围的水化层消失, 疏水力起主要作用, 分子链开始收缩并集聚, 导致聚合物由溶解状态变为沉淀, 溶液发生相分离. 整个变化为吸热过程, 所以 DSC 曲线上会出现明显的吸热峰.

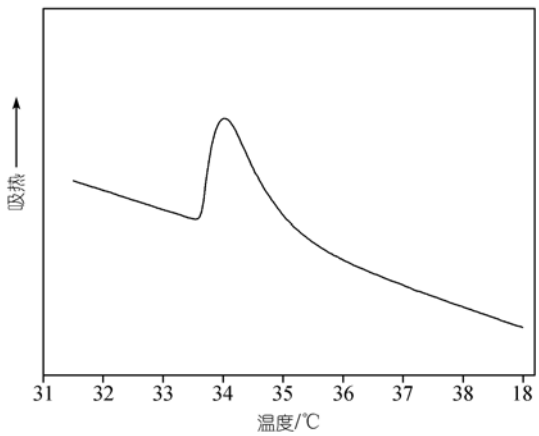

图 3　P(NIPA-co-ZnMPc)水溶液的 DSC 升温曲线图

3.4　P(NIPA-co-ZnMPc)光催化氧化 4-CP

图 4 为不同反应条件下通过 O_2 光催化氧化 4-CP 的结果. 可以看出, 在 PNIPA 存在下, 可见光照射 4 h 后 4-CP 浓度几乎没有减少(曲线 a), 说明 PNIPA 对 4-CP 不能起光催化氧化作用; 在 P(NIPA-co-ZnMPc)存在但无光照的条件下, 4 h 后 4-CP 也没有被氧化(曲线 b); 当 P(NIPA-co-ZnMPc)、O_2 和可见光三者共存时, 4 h 后 4-CP 的降解率超过 92%(曲线 d), 说明 P(NIPA-co-ZnMPc)在可见光下具有较高的光催化氧化效率. 然而在相同锌酞菁浓度的 ZnMPc 存在下, 可

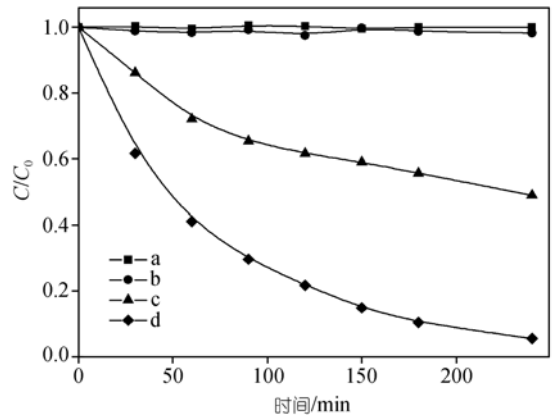

图 4　在不同条件下 4-CP 的光催化氧化效率

(a) PNIPA + O_2, 光照; (b) P(NIPA-co-ZnMPc) + O_2, 无光照; (c) ZnMPc + O_2, 光照; (d) P(NIPA-co-ZnMPc) + O_2, 光照. 试验条件: [4-CP] = 5×10^{-5} mol/L; [ZnMPc] = 3.08×10^{-5} mol/L; [PNIPA] = 1 g/L; [P(NIPA-co-ZnMPc)] = 1 g/L (其中含ZnMPc浓度为3.08×10^{-5} mol/L); pH 11; 光源波长λ > 400 nm; T = 25℃

见光照射 4 h 后 4-CP 的氧化降解率只有 50%左右(曲线 c), P(NIPA-co-ZnMPc)的催化效率明显高于 ZnMPc, 这可以从它们的紫外-可见光谱图来解释, 如图 5 所示. 从图中可以看出在水溶液中 ZnMPc 主要以二聚体的形式存在, 表现为 650 nm 处的特征吸收, 而 P(NIPA-co-ZnMPc)的吸收则主要在 700 nm 单分子特征峰的位置. 聚集态的锌酞菁由于非辐射能量损耗是没有光催化活性的, 因此共聚后大分子链的阻隔作用有效地抑制了 ZnMPc 的聚集, 从而提高了其光催化活性.

虽然通常情况下温度对光反应的影响不大, 但

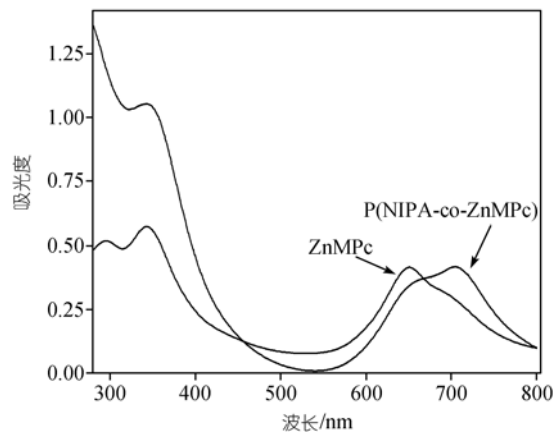

图 5　ZnMPc 和 P(NIPA-co-ZnMPc)在水溶液中的紫外-可见光谱图

考虑到P(NIPA-co-ZnMPc)是温敏性的聚合物, 本文研究了温度对 P(NIPA-co-ZnMPc)催化降解 4-CP 效率的影响, 并与小分子酞菁 ZnMPc 进行了对比. 我们做了 30 min 内 4-CP 的氧化去除率随温度的变化曲线(图6), 从图中可以看出以P(NIPA-co-ZnMPc)为催化剂时, 在25℃至33.5℃范围内, 随温度的升高, 30 min 内的4-CP去除率逐渐上升, 最高可达到55.9%, 但当温度高于33.5℃后, 4-CP 去除率迅速降低, 突变点33.5℃刚好与P(NIPA-co-ZnMPc)的LCST (33.5℃)相吻合. 我们推测这是由于P(NIPA-co-ZnMPc)在相变过程中形成的疏水区域对疏水性的4-CP具有富集作用, 从而提高了反应速率. 因为P(NIPA-co-ZnMPc)的相变是一个动态过程, 低温下 P(NIPA-co-ZnMPc)在溶液中呈无归线团分布, 随着温度的升高, 疏水相互作用使分子链开始收缩聚集, 逐渐在内部形成一个疏水区, 能对 4-CP 进行富集, 从而加快了 4-CP 的氧化降解. 当温度进一步升高, 聚集体收缩不断加剧, 使聚集体孔隙变小, 超过某一限度后反而不利于4-CP富集, 同时也限制了 O_2 和产物的扩散, 降低了 O_2 与P(NIPA-co-ZnMPc)中酞菁分子的接触机会, 从而导致氧化去除率迅速降低. 与此不同的是, 以ZnMPc为催化剂时在 25℃至 40℃范围内，随温度的升高, 30 min 内的4-CP降解率则一直缓慢提高, 但提高的幅度相对较小，而且对4-CP的光催化氧化效率始终低于P(NIPA-co-ZnMPc). 为了验证这一推测, 我们在相同

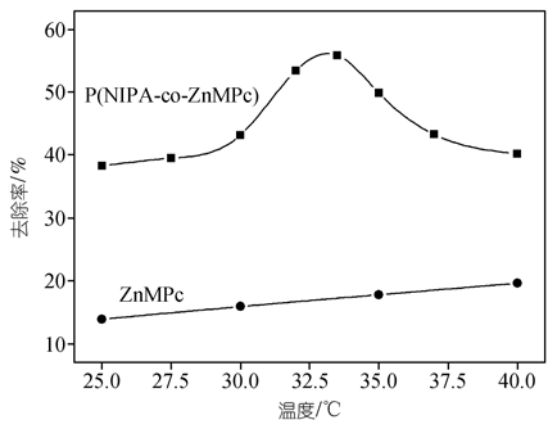

图 6 不同反应温度下 ZnMPc 或 P(NIPA-co-ZnMPc)光催化氧化 4-CP 的去除率

试验条件: [4-CP] = 5×10^{-5} mol/L; [ZnMPc] = 3.08×10^{-5} mol/L; [P(NIPA-co-ZnMPc)] = 1 g/L (其中含ZnMPc浓度为3.08×10^{-5} mol/L); pH 11; 光源波长λ>400 nm; 反应时间: 30 min

条件下进行避光实验, 结果如图 7 所示. 溶液中 4-CP 的去除率随温度的变化曲线与图 6 中 4-CP 的降解率随温度的变化曲线非常相似, 在 25℃至 30℃范围内 4-CP 的去除率, 即 P(NIPA-co-ZnMPc)对 4-CP 的吸附率增加缓慢, 但 30℃后吸附率迅速增加, 最高值出现在 34℃左右, 接近 15%, 之后继续升温吸附率就急剧降低. 因此, 该结果证实了我们上述推理中 P(NIPA-co-ZnMPc)对 4-CP 的吸附确实存在.

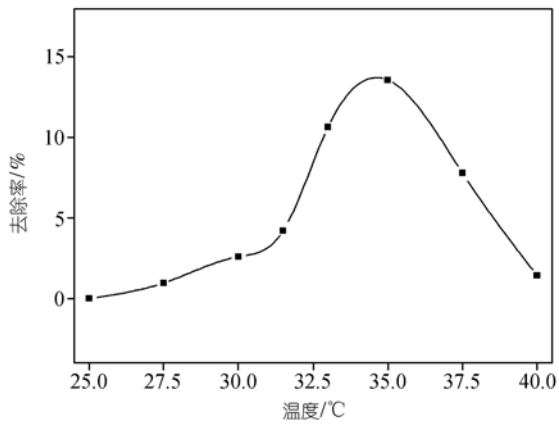

图 7 不同反应温度下 P(NIPA-co-ZnMPc)对 4-CP 的吸附去除率

试验条件: [4-CP]=5×10^{-5} mol/L; [P(NIPA-co-ZnMPc)]=1 g/L; pH 11; 反应时间: 30 min

为了进一步研究P(NIPA-co-ZnMPc)结构对其光催化氧化的影响, 我们考察了不同温度下 P(NIPA-co-ZnMPc)流体力学半径(*Rh*)的变化, 如图 8 所示. 可以看出, 30℃以下*Rh*稳定在20 nm左右, 表明 P(NIPA-co-ZnMPc)呈单分子的无规线团; 30℃后 *Rh* 随温度升高迅速增加至 52 nm 左右, 表明分子间发生了疏水聚集; 36℃后 *Rh* 随温度增加开始急剧下降, 说明疏松聚集体的进一步紧缩. 此结果与图 6 中不同反应温度下 P(NIPA-co-ZnMPc)光催化氧化 4-CP 的趋势极其类似, 也进一步验证了我们上述推测.

3.5 光催化氧化 4-CP 的产物分析

P(NIPA-co-ZnMPc)光催化氧化 4-CP 的产物经甲酯化衍生处理后进行气相色谱分析. 发现在保留时间 6.95, 9.35, 11.39 和 11.56 min 等处共出现了十个明显的峰, 将每个峰的质谱数据与数据库中标准谱图对照确定产物的结构, 考虑到制样过程中衍生试剂

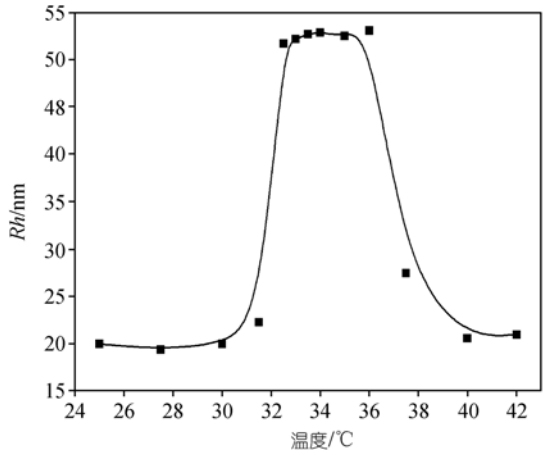

图 8　不同温度下 P(NIPA-co-ZnMPc)流体力学半径(Rh)的变化图

的甲酯化作用, 综合分析可得到 4-CP 氧化降解产物(表2). 由表中结果可知, 4-CP 光催化氧化降解的产物主要是乙二酸、丙二酸、马来酸等可生物降解的脂肪酸类化合物, 未检测到任何含氯的中间产物. 而通常氯酚废水的毒性主要源于有机氯的存在, 许多研究者用高级氧化技术处理多氯酚时发现有含氯中间产物的存在, 脱氯不完全, 氯酚的毒性并没有得到消除[20]. 另外, Nyokong等人[10]在研究水溶性磺酸基锌酞菁和羧基锌酞菁对酚类化合物的光催化氧化时, 发现在可见光照射下氧化产物还有对苯二酚的存在. 他们还将锌酞菁负载到离子交换树脂上对氯酚化合物进行光催化氧化, 产物也是一些氯醌类物质[13]. 可见, P(NIPA-co-ZnMPc)在可见光照射下可有效催化氧

表 2　GC-MS 测定 P(NIPA-co-ZnMPc)光催化氧化 4-CP 的主要产物

保留时间/min	M_w	主要离子峰 (相对丰度/%)	质谱峰归属	主要产物
6.95	118	59 (100)	$COOCH_3^+$	oxalic acid [a)]
		45 (33)	$COOH^+$	
9.35	132	101 (100)	$(M\text{-}OCH_3)^+$	propanedioic acid [a)]
		74 (42)	$(M\text{-}COOCH_3)^+$	
		59 (77)	$COOCH_3^+$	
10.67	130	43 (100)	CH_3CO^+	4-oxo-pentanonic acid [a)]
		115 (30)	$(M\text{-}CH_3)^+$	
		99 (32)	$(M\text{-}OCH_3)^+$	
		71 (8)	$(M\text{-}COOCH_3)^+$	
10.78	128	113 (100)	$(M\text{-}CH_3)^+$	4-oxo-pentenonic acid [a)]
		97(30)	$(M\text{-}OCH_3)^+$	
		85(24)	$(M\text{-}COCH_3)^+$	
		43(62)	CH_3CO^+	
11.35	144	113 (100)	$(M\text{-}OCH_3)^+$	malic acid [a)]
		85 (12)	$(M\text{-}COOCH_3)^+$	
		59 (16)	$COOCH_3^+$	
11.39	144	113 (100)	$(M\text{-}OCH_3)^+$	fumaric acid [a)]
		85 (50)	$(M\text{-}COOCH_3)^+$	
		59 (23)	$COOCH_3^+$	
11.56	146	115(100)	$(M\text{-}OCH_3)^+$	succinic acid [a)]
		87 (16)	$(M\text{-}COOCH_3)^+$	
		55 (47))	$M\text{-}COOCH_3\text{-}CH_3OH)^+$	
12.87	188	115(100)	$(M\text{-}CH_2COOCH_3)^+$	3-oxo-adipic acid [a)]
		129(16)	$(M\text{-}COOCH_3)^+$	
		101(36)	$(M\text{-}CH_2CH_2COOCH_3)^+$	
13.19	162	103(100)	$(M\text{-}COOCH_3)^+$	3-hydroxyl-butanedioic acid [a)]
		71(75)	$(M\text{-}COOCH_3\text{-}CH_3\text{-}OH)^+$	
		43(61)	$(M\text{-}2COOCH_3\text{-}H)^+$	
13.51	176	117(100)	$(M\text{-}COOCH_3)^+$	3-hydroxyl-butanedioic acid [a,b)]
		85(4)	$(M\text{-}COOCH_3\text{-}OCH_3)^+$	
		59(17)	$COOCH_3^+$	

a) 通过 GC-MS 测定的是该物质甲酯化的产物; b) 该物质结构中的-OH 转变成-OCH_3

化 4-CP的开环反应, 氧化程度也得到了较大的提高. 在反应过程中, 可见光激发P(NIPA-co-ZnMPc)分子链中的ZnMPc至单线激发态(^{1}ZnMPc*), ^{1}ZnMPc*再经由系间窜越至三线激发态(^{3}ZnMPc*), 然后 ^{3}ZnMPc*与基态氧作用经能量转移产生单线态氧($^1O_2$)[10,12], $^1O_2$ 将酚盐离子氧化成苯醌, 苯醌继续开环降解为可生物降解的小分子脂肪酸类化合物, 如乙二酸、丙二酸、马来酸和丁二酸等.

3.6 光催化氧化 4-CP 的循环实验

由于P(NIPA-co-ZnMPc)聚合物具有温敏性, 将溶液温度升至其LCST之上时, 聚合物将从水中析出. 因此本研究采用简单的加热和离心分离进行循环实验, 将P(NIPA-co-ZnMPc)从工作液中分离出来, 用热水洗涤后真空干燥, 然后在相同反应条件下重复 3 次催化降解 4-CP, 得到图 9 的结果. 可以看出, 随着重复使用次数的增加, 4-CP的降解率略有降低, 但仍保持较高的水平. 而通常小分子酞菁光催化剂(如羧基锌酞菁、磺酸基锌酞菁等)会随反应时间的增长而发生光降解[10], 通过共聚方法可使酞菁的稳定性得到较大提高. 由此可见, P(NIPA-co-ZnMPc)是一类高效稳定且可重复使用的光催化剂.

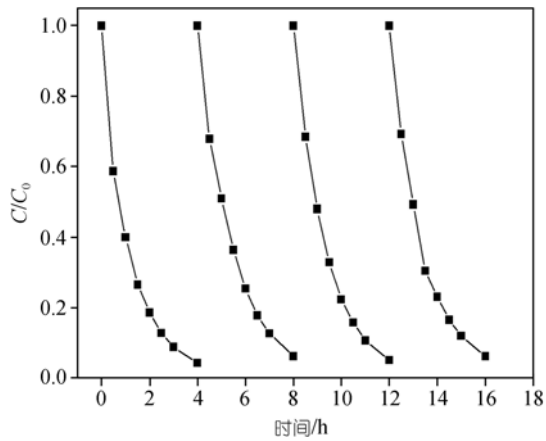

图 9 P(NIPA-co-ZnMPc)光催化氧化 4-CP 的循环图

实验条件: [4-CP] = 5×10^{-5} mol/L; [P(NIPA-co-ZnMPc)] = 1 g/L; pH 11; 光源波长λ > 400 nm

4 结论

本文将含有不饱和双键的 ZnMPc 与 *N*-异丙基丙烯酰胺共聚成功制得一种温敏锌酞菁光催化剂P(NIPA-co-ZnMPc). 在可见光照射下对 4-CP进行光催化氧化实验, 结果表明P(NIPA-co-ZnMPc)比小分子ZnMPc具有更高的催化效率, 这是因为共聚物催化剂中大分子链的阻隔作用有效地抑制了ZnMPc的聚集, 从而提高了其光催化活性. GC-MS分析表明, 氧化降解产物大都是可生物降解的小分子脂肪酸类化合物, 没有检测到任何含氯的化合物. 由于P(NIPA-co-ZnMPc)的相变是一个动态可逆的过程, 通过调节温度至 LCST 附近可获得一个最佳的聚集态, 从而使其实现更高的光催化效率. 该方法为今后设计更加稳定高效的金属酞菁催化剂提供了一条新途径.

致谢 本工作得到国家自然科学基金 (批准号: 20574061, 50872124)、教育部"长江学者与创新团队发展计划" (批准号: IRT 0654)和浙江省自然科学基金 (批准号: Y4080341)资助, 特此一并致谢.

参考文献

1 Lacorte S, Guiffard I, Fraisse D, Barcelo D. Broad spectrum analysis of 109 priority compounds listed in the 76/464/CEE council directive using solid-phase extraction and GC/EI/MS. Anal Chem, 2000, 72(7): 1430—1440[DOI]
2 Adav S S, Chen M, Lee D, Ren N. Degradation of phenol by aerobic granules and isolated yeast candida tropicalis. Biotechnol Bioeng, 2007, 96(5): 844—852[DOI]
3 Wang H L, Jiang W F. Adsorption of dinitro butyl phenol (DNBP) from aqueous solutions by fly ash. Ind Eng Chem Res, 2007, 46(16): 5405—5411[DOI]
4 Pan B, Du W, Zhang W, Zhang X, Zhang Q, Pan B, Lv L, Zhang Q, Chen J. Improved adsorption of 4-nitrophenol onto a novel hyper-cross-linked polymer. Environ Sci Technol, 2007, 41(14): 5057—5062[DOI]
5 Prpich G P, Daugulis A J. Enhanced biodegradation of phenol by microbial consortium in a solid-liquid two-phase partitioning bioreactor. Biodegradation, 2005, 16(4): 329—339[DOI]
6 Scotti R, Arienzo M D, Morazzoni F, Bellobono I R. Immobilization of hydrothermally produced TiO_2 with different phase composition for photocatalytic degradation of phenol. Appl Catal B-Environ, 2009, 88(3-4): 323—330[DOI]
7 Liu L, Liu H, Zhao Y, Wang Y, Duan Y, Gao G, Ge M, Chen W. Directed synthesis of hierarchical nanostructured TiO_2 catalysts and

their morphology-dependent photocatalysis for phenol degradation. Environ Sci Technol, 2008, 42(7): 2342—2348[DOI]
8 Malinowska B, Walendziewski J, Robert D, Weber J V, Stolarski M. The study of photocatalytic activities of titania and titania – silica aerogels. Appl Catal B-Environ, 2003, 46(3): 441—451[DOI]
9 Satuf M L, Brandi R J, Cassano A E, Alfano O M. Photocatalytic degradation of 4-chlorophenol: A kinetic study. Appl Catal B-Environ, 2008, 82(1-2): 37—49[DOI]
10 Marais E, Klein R, Antunes E, Nyokong T. Photocatalysis of 4-nitrophenol using zinc phthalocyanine complexes. J Mol Catal A-Chem, 2007, 261(1): 36—42[DOI]
11 Shen X, Lu W, Feng G, Yao Y, Chen W. Preparation and photoactivity of a novel water-soluble, polymerizable zinc phthalocyanine. J Mol Catal A-Chem, 2009, 298(1-2): 17—22[DOI]
12 Wu L, Li A, Gao G, Fei Z, Xu S, Zhang Q. Efficient photodegradation of 2, 4-dichlorophenol in aqueous solution catalyzed by polydivinylbenzene-supported zinc phthalocyanine. J Mol Catal A-Chem, 2007, 269(1-2): 183—189[DOI]
13 Agboola B, Ozoemena K I, Nyokong T. Comparative efficiency of immobilized non-transition metal phthalocyanine photosensitizers for the visible light transformation of chlorophenols. J Mol Catal A-Chem, 2006, 248(1-2): 84—92[DOI]
14 陈文兴, 陈世良, 吕慎水, 姚玉元, 徐敏虹. 负载型酞菁催化剂的制备及其光催化氧化苯酚. 中国科学 B 辑化学, 2007, 37: 369—373
15 Schild H G. Poly(N-isopropylacrylamide): Experiment, theory and application. Prog Polym Sci, 1992, 17(2): 163—249[DOI]
16 Fujimoto F, Iwasaki C, Arai C, Kuwako M. Yasugi E. Control of cell death by the smart polymeric vehicle. Biomacromolecules, 2000, 1(4): 515—518[DOI]
17 Gil E S, Hudson S M. Stimuli-reponsive polymers and their bioconjugates. Prog Polym Sci, 2004, 29(12): 1173—1222[DOI]
18 Koizumi H, Kimata Y, Shiraishi Y, Hirai T. Temperature-controlled changeable oxygenation selectivity by singlet oxygen with a polymeric photosensitiser. Chem Commun, 2007, (18): 1846—1848[DOI]
19 Schild H G, Tirrell D. A. Microcalorimetric detection of lower critical solution temperatures in aqueous polymer solutions. J Phys Chem, 1990, 94(10): 4352—4356[DOI]
20 Antonaraki S, Androulaki E, Dimotikali D, Hiskia A, Papaconstantinou E. Photolytic degradation of all chlorophenols with poly-oxometallates and H_2O_2. J Photoch Photobio A- Chem, 2002, 148(1-3): 191—197[DOI]

Photocatalytic oxidation of 4-chlorophenol using thermosensitive zinc phthalocyanine copolymer under visible light irradiation

CHEN WenXing*, LÜ WangYang, SHEN XiaoYuan &YAO YuYuan

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

Abstract: A novel thermosensitive photocatalyst, P(NIPA-co-ZnMPc), has been prepared using zinc tetra(N-carbonylacrylic) aminophthalocyanine(ZnMPc) to copolymerize with *N*-isopropylacrylamide (NIPA). The lower critical solution temperature (LCST) of P(NIPA-co-ZnMPc) measured by differential scanning calorimetry (DSC) was 33.5℃. P(NIPA-co-ZnMPc) can catalyze the oxidation of 4-chlorophenols (4-CP) effectively using oxygen as oxidant under the visible light irradiation, and it has higher photocatalytic activity than ZnMPc under the same condition. The UV-Vis spectra of them in aqueous solution indicate that the macromolecular chains in P(NIPA-co-ZnMPc) restrain the aggregation of ZnMPc availably, resulting in the enhanced photocatalytic performance. The results of photocatalytic oxidation at different temperature show that P(NIPA-co-ZnMPc) presents the highest photocatalytic efficiency around the LCST, suggesting that the macromolecular structure of P(NIPA-co-ZnMPc) can directly influence their photocatalytic activity. The hydrodynamic radius of this copolymer at different temperatures implied the intermolecular hydrophobic aggregation around the LCST, which is advantageous for the enrichment and the photocatalytic oxidation of 4-CP. Due to the high stability of P(NIPA-co-ZnMPc), it can be cyclic ally used in homogeneous photocatalytic oxidation and heterogeneous separation.

Keywords: zinc phthalocyanine, thermosensitive, copolymer, visible light, photocatalysis, chlorophenols