

http://pmse.scu.edu.cn

## 金红石型纳米二氧化钛/聚二甲基硅氧烷复合 改性制备多功能胶原海绵

张敏<sup>1</sup>, 郭晨晨<sup>1</sup>, 王瑜<sup>1</sup>, 张云龙<sup>1</sup>, 丁翠翠<sup>2</sup>, 黄六莲<sup>1</sup>, 陈礼辉<sup>1</sup>

(1. 福建农林大学材料工程学院, 福建福州 350108; 2. 福建工程学院生态环境与城市建设学院, 福建福州 350108)

**摘要:** 胶原(COL)是一种来自于动物生物质的天然高分子材料,具有来源丰富、易加工、易修饰、可降解等优势。在胶原材料中,基于冻干处理而得的海绵具有天然多孔性,不仅为油相储存提供了充足的空间,还为功能微纳组分的固载提供了骨架网络。文中以胶原海绵为基底、聚二甲基硅氧烷(PDMS)为疏水改性剂、金红石型二氧化钛纳米颗粒( $\text{TiO}_2$ )为光催化剂,制备出集疏水性、光催化效应及光响应抗菌性于一体的多功能复合胶原海绵 $\text{TiO}_2/\text{PDMS-COL}$ 。使用场发射扫描电镜观察 $\text{TiO}_2/\text{PDMS-COL}$ 的形貌,利用红外光谱、X射线光电子能谱、X射线衍射和热重分析对 $\text{TiO}_2/\text{PDMS-COL}$ 的结构进行了表征。结果证实, $\text{TiO}_2$ 、PDMS与COL之间产生了复合作用。复合海绵对 $\text{CHCl}_3$ 的吸附容量可达134 g/g;循环使用20次后接触角下降较少。复合海绵对乳液也展现出良好的分离能力。模拟太阳光照射下,80 min内复合海绵对罗丹明B的降解率达88%,且3次光照循环使用后其催化降解性能未发生明显下降。此外,光照下 $\text{TiO}_2$ 产生的活性氧使复合海绵具备优异的光响应抗菌性,其对大肠杆菌与金黄色葡萄球菌的抑菌率达90%以上。

**关键词:** 胶原海绵;油水分离;光催化;抗菌性

**中图分类号:**

**文献标识码:** A

**文章编号:** 1000-7555(2023)02-000

水体污染是全球范围内当前面临最严重的问题之一。随着海洋石油业的快速发展,海上石油泄油事件的频发使大片海域被污染,日常生活中含油污水的不规范排放进一步加重了水域的污染程度<sup>[1]</sup>。同时,随着人口不断膨胀及工业迅速发展,工业废水中的有机染料对水体的污染问题也在恶化。因此,如何有效地处理水体中的油水混合物与有机染料,已成为关乎人类生存环境的重要课题。对于油水混合物分离,具备高孔隙率和高吸附容量的海绵状多孔吸附材料有着独特的优势。而对于有机染料处理,光催化降解技术由于其安全高效、价格低廉、环境友好等特点,被认为是极有潜力的途径<sup>[2]</sup>。

胶原是一种可再生的天然高分子材料,是自然界储量最为丰富的动物生物质资源。它广泛存在于在哺乳动物的肌腱、软骨、皮肤以及水生动物的鳞片、骨、皮肤中,占体内蛋白质总量约25%。胶原

易加工、易制孔、易修饰,具有良好的生物相容性与可降解性,已被广泛应用于生物医学材料、食品、化妆品、精细化工等领域<sup>[3,4]</sup>。液态胶原在冷冻干燥后可直接转变成多孔胶原海绵,这种天然多孔性不仅为油相的吸附、储存提供了充足的空间,也为功能微纳组分如光催化粒子的固载提供了基础架构,使胶原海绵成为一种富有潜力的油水分离-染料处理两用平台。

二氧化钛( $\text{TiO}_2$ )具有无毒、环境友好、成本低、化学稳定性好等优点,被视为最有前景的光催化剂。其中,纳米金红石型 $\text{TiO}_2$ 在太阳光照射下具有较好的有机污染物催化降解能力<sup>[5]</sup>。有机硅化合物是当前疏水表面材料制备中常用的化合物。有机硅化合物富含羟基,因此可经简单的沉积、浸渍或涂覆处理与基底材料表面上的活性基团产生结合,实现疏水化改性。聚二甲基硅氧烷(PDMS)是一种由有机硅化合物制得的聚合物,具有无毒、性质稳

doi:10.16865/j.cnki.1000-7555.2023.0042

收稿日期:2022-05-28

基金项目:国家自然科学基金资助项目(22178056,22078060);福建省自然科学基金资助项目(2020J01555,2020J01881)

通讯联系人:张敏,主要从事生物质基功能高分子材料研究,E-mail: mzhang@fafu.edu.cn

定、成膜性好、结合力强的优点。

基于上述,从统筹解决水体中油水混合物与有机染料污染物的角度出发,本文采用浸渍法将PDMS与金红石型TiO<sub>2</sub>的混合液固载于胶原海绵,得到一种集疏水性、光催化效应及光响应抗菌效应于一体的多功能复合胶原海绵(TiO<sub>2</sub>/PDMS-COL)。一方面,PDMS的成膜覆盖不仅可赋予胶原海绵良好的疏水性和保型性,还可对TiO<sub>2</sub>进行固定化;另一方面,TiO<sub>2</sub>的固载不仅赋予胶原海绵对有机染料的催化降解能力,也能带来日光响应的抗菌性。论文工作为绿色、成本低、适用性强的胶原基海绵材料在复杂水体污染处理领域中的潜在应用提供了可借鉴思路。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

纳米金红石TiO<sub>2</sub>:纯度≥99.8%,来自麦克林有限公司;PDMS:Sylgard 184,来自道康宁有限公司;大肠杆菌(ATCC 8739)、金黄色葡萄球菌(ATCC 29213):均来自于上海鲁微科技有限公司。

傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR):Nicolet IS10,美国赛默飞世尔公司;X射线光电子能谱仪(XPS):ESCALAB250XI,美国赛默飞世尔公司;X粉末射线衍射仪(XRD):Xpert3型,美国CEM公司;热重分析仪(TG):德国NETZSCH公司;场发射扫描电子显微镜(FE-SEM):Navo FEI Nano SEM 230型,美国FEI公司;接触角测量仪:DSA 30,德国Kruss公司;紫外可见分光光度计:U-2001,美国安捷伦公司;红外激光器:MDL-III,长春新兴产业光电科技有限公司;近红外热成像仪:魔热Air,高德智感科技有限公司;透射电镜:TECNAI G2 F20,美国FEI公司。

### 1.2 TiO<sub>2</sub>/PDMS-COL海绵的制备

参考文献所述方法从牛皮中提取胶原<sup>[6]</sup>。取10 mg/mL的胶原溶液(0.05 mol/L乙酸为溶剂)2 mL,冷冻干燥后得到胶原海绵。取5% PDMS溶液(正己烷为溶剂,PDMS与固化剂的体积比为10:1)10 mL,加入0.05 g TiO<sub>2</sub>纳米粒子,使用均质机搅拌1 h(2000 r/min)后,冰浴超声30 min得到分散均匀的TiO<sub>2</sub>-PDMS悬浮液。将海绵浸没于2%的PDMS溶液至饱和,放入50 °C的烘箱中固化6 h。将固化后样品浸入TiO<sub>2</sub>-PDMS混合悬浮液中约10 s,置于50 °C的烘箱中固化6 h,得到TiO<sub>2</sub>与PDMS复合改性的胶原海绵(TiO<sub>2</sub>/PDMS-COL)。

### 1.3 TiO<sub>2</sub>/PDMS-COL海绵的结构表征

将样品压片后进行FT-IR分析,测量范围400~4000 cm<sup>-1</sup>,扫描64次,分辨率4 cm<sup>-1</sup>。用XPS对样品表面组成元素进行测试,以AL-Ka为X射线源。用XRD测定样品的衍射曲线,测试电压为40 kV,电流150 mA,扫描速率为10 (°)/min,测试范围为5°~85°。用TG测试样品热失重曲线,温度范围为25~800 °C,升温速率为10 °C/min,氮气保护。用FE-SEM观察海绵形貌,加速电压为5 kV。

### 1.4 基本性状测试

使用500 g的砝码将TiO<sub>2</sub>/PDMS-COL海绵压缩至自身原有高度的20%,测量压缩前后海绵的高度值。将不同种类的液体(果汁、1mol/L盐酸溶液、1mol/L氢氧化钠溶液、1mol/L氯化钠溶液、奶绿、红茶)滴加于TiO<sub>2</sub>/PDMS-COL海绵表面,对液滴的状态进行拍照记录,并测量接触角。

### 1.5 油水分离性能分析

**1.5.1 静态选择性油水分离:**用苏丹红III将二氯甲烷染成红色,将其置于装有水的培养皿中。夹一块海绵吸附水中的油相,在分离完成之后将油相挤出完成回收利用。

将空烧杯A、B放置在台面上。把水染成蓝色,正己烷染成红色。将二者以1:1的体积比依次倒入左侧的A中。用镊子夹起海绵将A中的油相转移到B中。

**1.5.2 动态连续性油水分离:**油水混合物中二氯甲烷(红色)与水(无色)的体积比为1:1。将海绵放入其中并固定住后,将二氯甲烷、水依次从管口注入装置中。在抽滤口接一根真空管与一台小型真空泵相接。开启泵抽滤,在抽滤完成时关闭真空泵。分离效率( $\eta$ )由式(1)计算

$$\eta = \frac{m_a}{m_b} \quad (1)$$

式中: $m_a$ ——油水分离前油的质量; $m_b$ ——油水分离后油的质量。

### 1.6 静态吸附试验

称取海绵的初始质量( $W_0$ ),将其浸没于多种油相中进行物理吸附。吸附达到平衡时,对吸油后的海绵再次称量( $W_1$ ),以式(2)计算吸附容量( $Q$ )

$$Q = \frac{W_1 - W_0}{W_0} \quad (2)$$

以苯为目标吸附物。机械挤压海绵去除油相后,使用无水乙醇将海绵清洗干净,干燥后的海绵可用于下一次吸附。重复操作20次并使用式(2)计

算每次的吸附容量。同时,每次循环使用后测量接触角。

### 1.7 乳液分离性能分析

设定水与甲苯的体积比为 99:1,制备稳定的水包油乳液。用镊子夹住一块  $\text{TiO}_2/\text{PDMS-COL}$  海绵并不断移动对烧杯中的乳液进行吸附,直至完成乳液分离。

### 1.8 染料降解性能测试

以罗丹明 B (RhB) 为  $\text{TiO}_2/\text{PDMS-COL}$  海绵降解的目标染料。降解染料过程中以普通日光模拟太阳光源,功率密度为  $27 \text{ w/m}^2$ ,波长范围为 400~750 nm。

配制浓度分别为 1 mg/L, 2 mg/L, 3 mg/L, 4 mg/L 及 5 mg/L 的 RhB 溶液。使用紫外可见分光光度计在 553 nm 处测定吸光度,拟合后得到标准曲线方程。

将测试海绵的光降解性能时得到的吸光度数据代入标准曲线方程,计算 RhB 浓度,以式(3)计算光催化降解率

$$\eta = \frac{C_0 - C}{C_0} \quad (3)$$

式中:  $C_0$ ——RhB 的初始浓度;  $C$ ——不同光催化时间  $t$  时刻的浓度。

测试内容包括:

(1) 配制 6 mg/L 的 RhB 溶液。取 6 mL 溶液于 10 mL 的样品瓶中,并测试溶液初始吸光度。将一块  $\text{TiO}_2/\text{PDMS-COL}$  海绵浸入其中,随后开启日光灯进行照射。每隔 10 min 测试吸光度,总测试时长为 80 min。

(2) 一组 RhB 溶液按照上述方法进行的操作,另

一组 RhB 溶液使用锡箔纸完全包裹并置于黑暗条件下。每隔 10 min 测试溶液的吸光度,总测试时长为 80 min。

(3) 按(1)中所述操作方式,完成降解实验之后,取出海绵并再次用于 RhB 溶液的光催化降解实验。每隔 10 min 测试溶液的吸光度,循环 3 次。

### 1.9 光照抗菌性能测试

首先,将 1 mL 菌液分散在灭菌的固体培养基 ( $10^7 \text{ CFU/mL}$ ) 中。随后,将 5 mg  $\text{TiO}_2/\text{PDMS-COL}$  海绵置于 1 mL 细菌悬浮液中,于日光灯下照射 17 h。最后,将细菌悬浮液散布在琼脂平板上,置于  $37^\circ\text{C}$  培养箱中 24 h,计数琼脂平板 (Petri 皿) 上的菌落形成单位。利用式(4)计算抑菌率 ( $X$ )

$$X = \frac{A - B}{A} \quad (4)$$

式中:  $A$ ——空白样菌落数;  $B$ ——样品菌落数。

用等质量的  $\text{TiO}_2/\text{PDMS-COL}$  与 COL 海绵开展实验。大肠杆菌实验组包括①  $\text{TiO}_2/\text{PDMS-COL}$  海绵+光照培养、 $\text{TiO}_2/\text{PDMS-COL}$  海绵(黑暗)、COL 海绵+光照培养、COL 海绵(黑暗)。金黄色葡萄球菌实验组包括  $\text{TiO}_2/\text{PDMS-COL}$  海绵+光照培养、 $\text{TiO}_2/\text{PDMS-COL}$  海绵(黑暗)、COL 海绵+光照培养、COL 海绵(黑暗)。

## 2 结果与讨论

### 2.1 $\text{TiO}_2/\text{PDMS-COL}$ 海绵制备条件优化

以第二浸渍液的 PDMS 浓度为影响因素进行工艺条件优化。由 Fig.1(a) 可见, RhB 溶液的特征吸收峰随 PDMS 浓度增加而增大,计算所得的染料降解率也逐渐下降 (Fig.1(b))。这是由于 PDMS 浓度

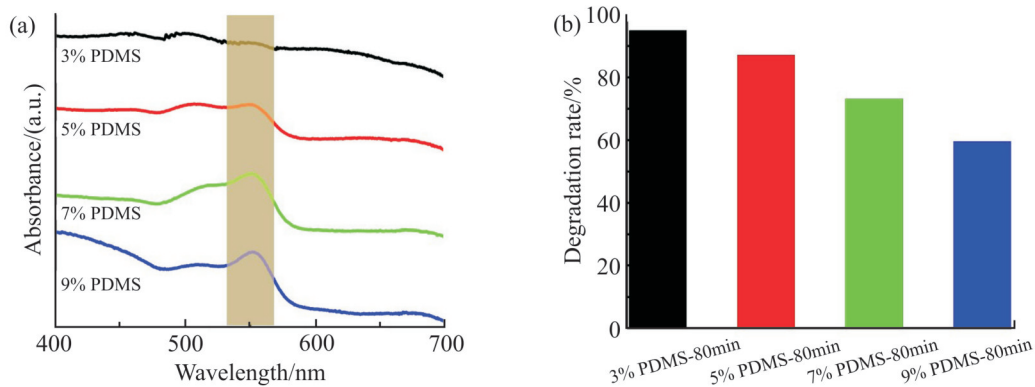


Fig.1 (a) Absorbance of  $\text{TiO}_2/\text{PDMS-COL}$  sponge with different PDMS concentrations within 80 min; (b) degradation rate of  $\text{TiO}_2/\text{PDMS-COL}$  sponge with different PDMS concentrations within 80 min

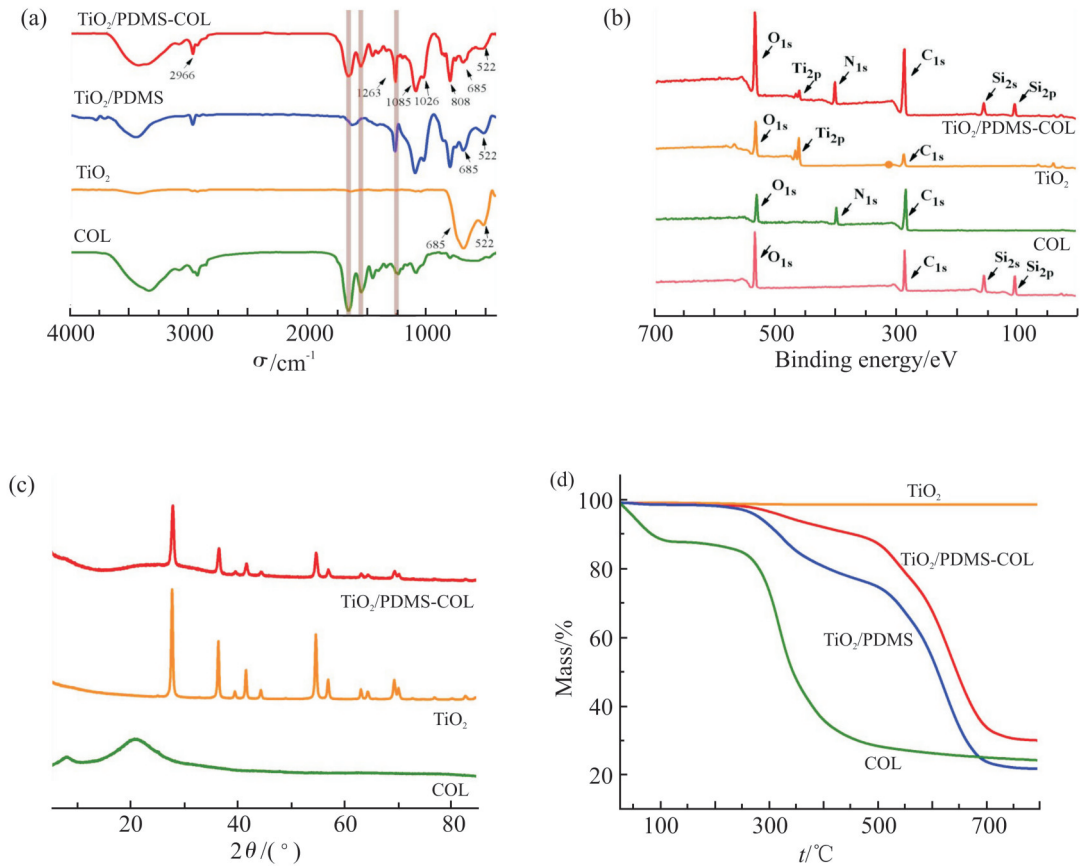


Fig.2 (a) FT-IR spectra, b) XPS spectra, (c) XRD patterns and (d) TG curves of samples including unmodified collagen sponge, TiO<sub>2</sub> powder, TiO<sub>2</sub>-COL sponge and TiO<sub>2</sub>/PDMS-COL composite sponge

越大, PDMS 成膜越厚, 对 TiO<sub>2</sub> 的包裹作用越强, 对于 TiO<sub>2</sub> 发挥光催化能力不利。另一方面, 不同浓度 PDMS 浸渍所得海绵在染料液中的保型性也不一样。在使用 80 min 后, 3% PDMS 浓度下的复合海绵难以保持完整的形态, 部分 TiO<sub>2</sub> 易脱落逸散; 而当 PDMS 浓度为 5% 及以上时, 较厚的 PDMS 成膜使复合海绵保持了完整性。因此, 为兼顾复合海绵的保型性与光催化降解能力, 后续实验中二次浸渍 PDMS 浓度选定为 5%。

## 2.2 TiO<sub>2</sub>/PDMS-COL 的结构表征

Fig.2(a) 是各样品的 FT-IR 光谱。对应于 I, II 和 III 谱带的 1658 cm<sup>-1</sup>, 1552 cm<sup>-1</sup> 和 1242 cm<sup>-1</sup> 是胶原的酰胺特征峰<sup>[7]</sup>。TiO<sub>2</sub> 在 685 cm<sup>-1</sup> 和 522 cm<sup>-1</sup> 出现 Ti—O—Ti 的振动峰<sup>[8]</sup>。TiO<sub>2</sub>-PDMS 则在 1260 cm<sup>-1</sup> 和 803 cm<sup>-1</sup> 处出现 Si—C 振动峰, 同时于 1023 cm<sup>-1</sup> 和 1085 cm<sup>-1</sup> 处出现 Si—O—Si 振动峰<sup>[9]</sup>。观察 TiO<sub>2</sub>/PDMS-COL 的图谱可知, 复合海绵同时具有胶原的

特征峰、Ti—O—Ti 特征峰及 Si—O—Si 的特征峰, 说明 TiO<sub>2</sub> 与 PDMS 存在于胶原海绵骨架中。

XPS 图谱如 Fig.2(b) 所示。可观察到 COL 主要含有碳 (C<sub>1s</sub>, 285 eV)、氮 (N<sub>1s</sub>, 400 eV)、氧 (O<sub>1s</sub>, 535 eV) 元素<sup>[10]</sup>。PDMS 除了含有碳元素和氧元素以外, 还可观察到 Si<sub>2s</sub> (150 eV) 和 Si<sub>2p</sub> (100 eV) 的峰位<sup>[11]</sup>。TiO<sub>2</sub> 的 Ti<sub>2p</sub> 特征峰位于 461 eV 处<sup>[12]</sup>。TiO<sub>2</sub>/PDMS-COL 中则可观察到所有上述元素, 说明胶原海绵与 PDMS 及 TiO<sub>2</sub> 发生了复合。

Fig.2(c) 显示了各样品的 XRD 衍射图谱。未改性的 COL 并无尖锐的峰出现, 这归因于胶原自身的无定形结构。TiO<sub>2</sub>/PDMS-COL 海绵的特征衍射峰与 TiO<sub>2</sub> 粉末一致<sup>[13]</sup>, 进一步说明 TiO<sub>2</sub> 复合于胶原海绵骨架中。

Fig.2(d) 显示了各样品的 TG 曲线。从室温升温至 495 °C, 由三股螺旋结构破坏导致的胶原质量损失非常明显。TiO<sub>2</sub> 粉末在测试温度区间内几乎不



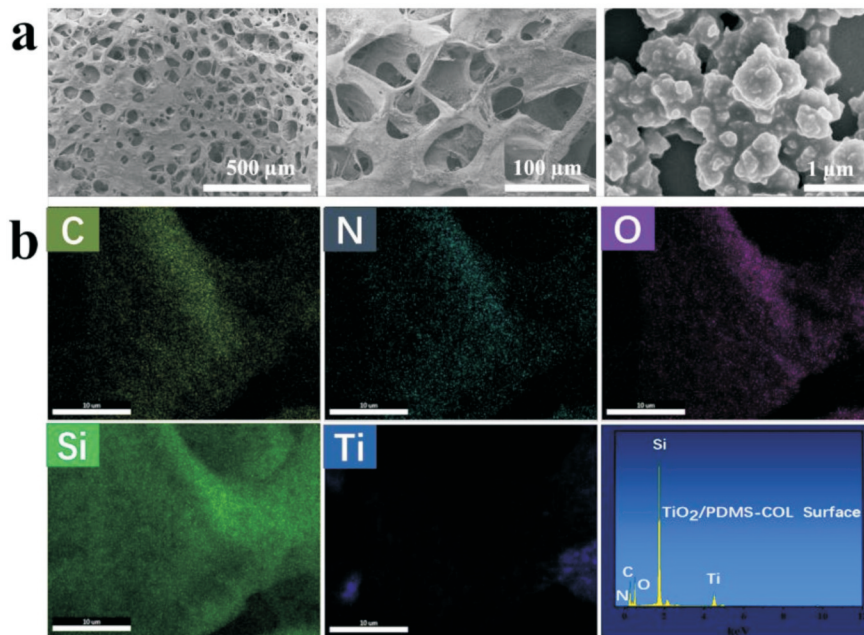


Fig.3 (a) FE-SEM images of  $\text{TiO}_2/\text{PDMS-COL}$  sponge; (b) EDS images of  $\text{TiO}_2/\text{PDMS-COL}$  sponge



Fig.4 (a) Morphology and hydrophobicity of  $\text{TiO}_2/\text{PDMS-COL}$  sponge; (b) compression performance of  $\text{TiO}_2/\text{PDMS-COL}$  sponge

发生质量损失。 $\text{TiO}_2\text{-PDMS}$  与  $\text{TiO}_2/\text{PDMS-COL}$  具有相似的曲线,即在 240~514 °C 区间,由于 PDMS 降解造成样品质量损失。 $\text{TiO}_2/\text{PDMS-COL}$  的热失重小于  $\text{TiO}_2\text{-PDMS}$ ,说明  $\text{TiO}_2$  的复合可提高海绵的热稳定性。

### 2.3 $\text{TiO}_2/\text{PDMS-COL}$ 的表面微观结构

使用 FE-SEM 观察海绵的微观结构。 $\text{TiO}_2/\text{PDMS-COL}$  海绵呈多孔状(Fig.3(a)),此为储存油相提供了充足的空间场所。在更高倍率下可观察到  $\text{TiO}_2/\text{PDMS-COL}$  海绵表面被  $\text{TiO}_2$  纳米粒子所覆盖,显得较为粗糙。同时, $\text{TiO}_2$  纳米粒子并非裸露在外,而是在其表面覆盖了一层膜状物,这是由 PDMS 与  $\text{TiO}_2$  的共沉积导致的。如 Fig.3(b)所示,从 EDS 分析可以看到位于 0.27 keV, 0.51 keV, 1.75 keV 和 6.39

keV 处的峰,分别对应于海绵的主要组成元素 C, O, Si 和 Ti,且可以观察到这些元素在基底上分布均匀。上述结果表明  $\text{TiO}_2$  和 PDMS 在胶原骨架上覆盖较为均匀。

### 2.4 $\text{TiO}_2/\text{PDMS-COL}$ 的基本性状

对  $\text{TiO}_2/\text{PDMS-COL}$  海绵的基本性状进行了表征。如图 4(a)所示,复合海绵质轻,轻盈地立在狗尾巴草上。不同种类的液滴在  $\text{TiO}_2/\text{PDMS-COL}$  海绵上均呈球形,测得接触角均值为 145.1°,说明海绵对上述不同种类的液体均可保持良好的稳定性。由 Fig.4(b)可知,施加压力前后,复合海绵的高度无明显变化,说明其力学压缩性能良好(经测定,复合海绵压缩应变为 60%时其压缩强度达 121.4 kPa),这对于海绵的耐久循环使用性具有重要意义。

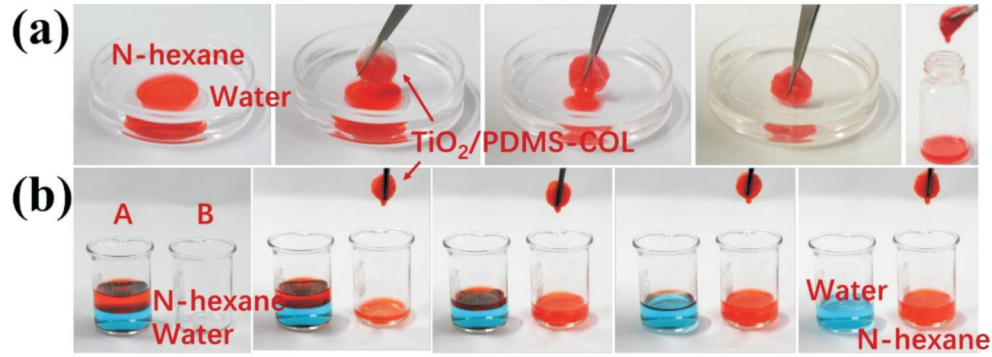


Fig.5 (a) TiO<sub>2</sub>/PDMS-COL sponge oil separation experiment; (b) TiO<sub>2</sub>/PDMS-COL sponge used as medium to transfer the oil phase to achieve oil-water separation

## 2.5 TiO<sub>2</sub>/PDMS-COL 的油水分离定性分析

如 Fig.5(a) 所示 TiO<sub>2</sub>/PDMS-COL 海绵可以快速将培养皿中的油相(红色)吸附完毕。通过挤压可将复合海绵中的二氯甲烷挤出并回收,并且可以将海绵材料回收利用。由 Fig.5(b) 可以观察到, TiO<sub>2</sub>/PDMS-COL 海绵可以作为转移油相的介质,在烧杯 A 中吸附了足量的正己烷后,通过机械挤压可将储存在其中的正己烷转移到烧杯 B 中。反复实施该操作后,烧杯 A 中的正己烷全部转移至烧杯 B 中。



Fig.6 Continuous oil- water separation experiment under external drive

如 Fig.6 所示,将 TiO<sub>2</sub>/PDMS-COL 海绵置于抽滤装置中央,小型真空泵开启后,二氯甲烷被抽滤出,水则停留在装置上方的玻璃管中。在完成油水分离后,关闭真空泵停止抽滤。随后 30 s 内未观察到液滴滴落,完成了油水分离过程。

## 2.6 TiO<sub>2</sub>/PDMS-COL 的油水分离定量分析

由 Fig.7(a) 可知, TiO<sub>2</sub>/PDMS-COL 海绵可以有效吸附包括煤油、正己烷、二氯甲烷在内的共 11 种油相,其中对 CHCl<sub>3</sub> 的吸附容量可达自身质量的 134 倍。如 Fig.7(b) 所示,以苯为目标吸附物, TiO<sub>2</sub>/PDMS-COL 海绵在吸附-解吸的过程中,在前 6 次循环使用中,海绵的吸附容量有所下降(80.4 g/g 下降至 68.1 g/g),当继续循环使用至 20 次后,其吸附容量仍能达到 65.7 g/g。在 Fig.7(c) 和 Fig.7(d) 可以看出, TiO<sub>2</sub>/PDMS-COL 海绵经过 20 次循环使用后,其分离效率与水接触角仍分别达到 93.9% 和 133.9°。表明 TiO<sub>2</sub>/PDMS-COL 海绵具有良好的耐久性 & 循环使用性。

## 2.7 TiO<sub>2</sub>/PDMS-COL 的乳液分离性能

进一步评价了 TiO<sub>2</sub>/PDMS-COL 复合海绵的油水乳液分离性能。将复合海绵浸入水包油乳液中充分接触与吸附(Fig.8(a)),乳液逐渐变得透明。使用光学显微镜,可以清晰地观察到原始乳液中的水包油液滴,而分离后则未观察到任何液滴,印证了海绵对水包油乳液的有效分离作用(Fig.8(b))。非极性乳液液滴与疏水海绵之间的分子间作用力为破乳的驱动力。疏水海绵基于其表面的疏水涂层会对其所处环境中的水产生斥水力,而海绵的超亲油特性会对油滴吸引力。二者相互作用可有效分离水包油乳液。

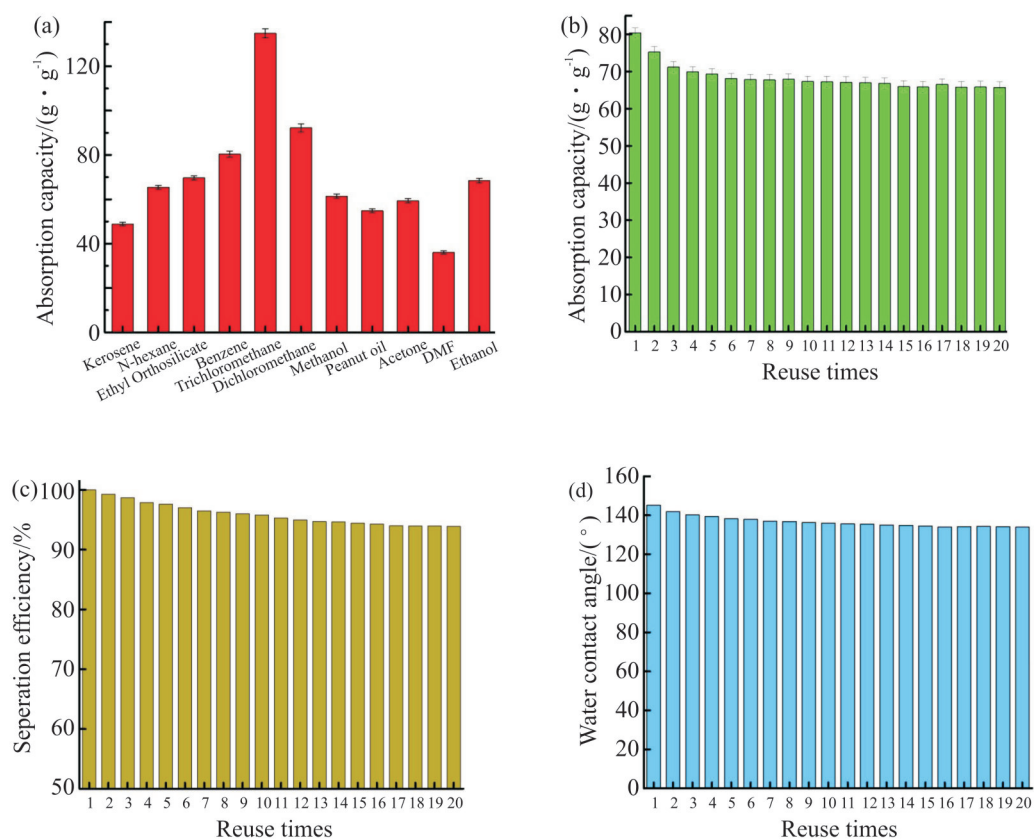


Fig.7 (a) Absorption capacity for different solvents; (b) adsorption capacity of benzene per cycle; (c) separation efficiency after each recycling of benzene; (d) water contact angle after each recycling of benzene

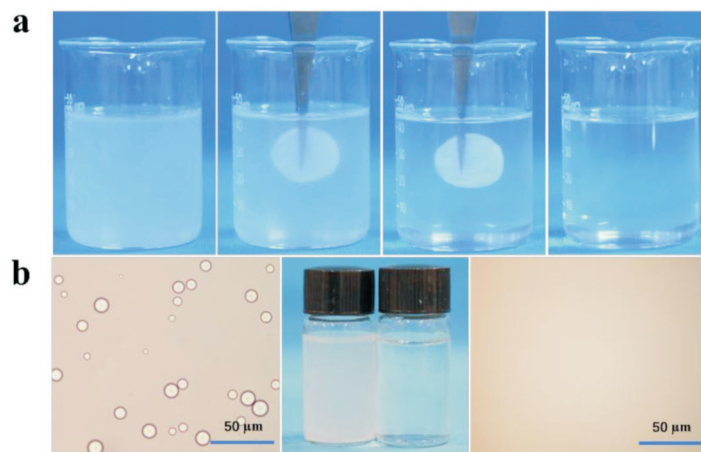
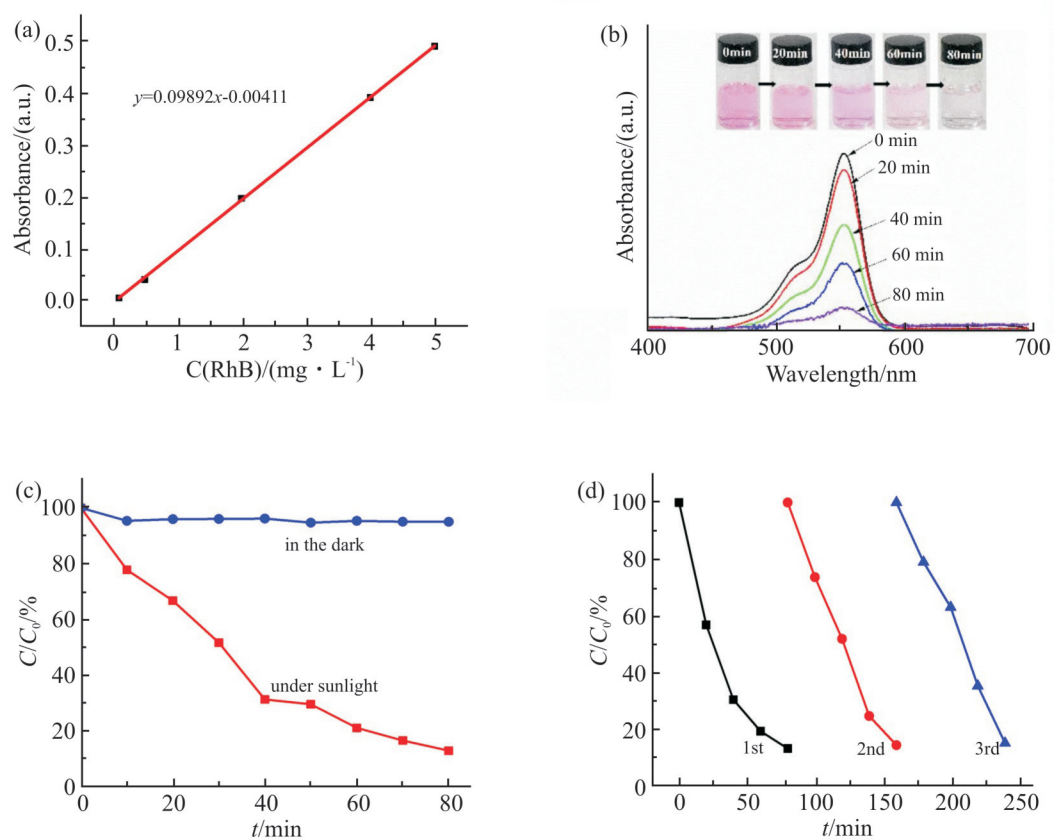


Fig.8 (a) O/W emulsion separation experiment; (b) optical microscope images before and after emulsion separation

## 2.8 TiO<sub>2</sub>/PDMS-COL 海绵的模拟日光降解性能

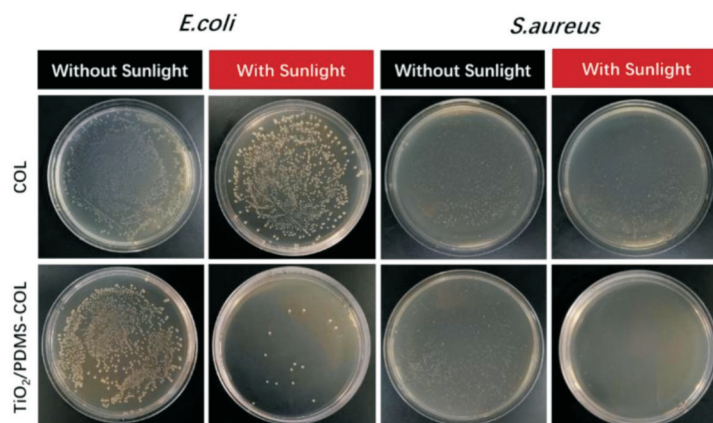
RhB 溶液的标准曲线如 Fig.9(a)所示。从 Fig.9 (b)可知,在光照下,在 80 min 内染料溶液吸光度逐渐降低,表现了良好的光照降解性。一方面,胶原海绵的多孔结构使其本身的比表面积增大,给 RhB

的吸附容纳提供了足够的空间;另一方面,在光照下 RhB 被激发并破坏。激发态 RhB 的光生电子被注入到 TiO<sub>2</sub> 的导带中,光生空穴捕获 H<sub>2</sub>O 并产生羟基自由基物质 ·OH。光生电子捕获 O<sub>2</sub> 和 H<sub>2</sub>O,并产生 ·O<sub>2</sub><sup>-</sup> 和 ·OH。两者的协同作用使得 TiO<sub>2</sub>/PDMS-



**Fig.9 Photodegradation performance of TiO<sub>2</sub>/PDMS-COL sponge**

(a): standard curve of RhB solution; (b): absorbance curves of TiO<sub>2</sub>/PDMS-COL sponge under sunlight; (c): comparison of degradation kinetics of TiO<sub>2</sub>/PDMS-COL sponge under dark and light conditions; (d): cyclic degradation test of TiO<sub>2</sub>/PDMS-COL sponge



**Fig.10 Sunlight-responsive antibacterial properties of TiO<sub>2</sub>/PDMS-COL sponge**



COL 海绵具有良好的染料降解作用<sup>[14]</sup>。

如图 9(c) 所示, 将 2 块 TiO<sub>2</sub>/PDMS-COL 海绵分别置于日光照射、黑暗条件下进行降解实验。随着光照时间的不断延长, RhB 的降解率在 80 min 内达到了 88%。而在黑暗条件下, 在前 10 min 内由于对染料的吸附作用使其浓度出现轻微下降, 后续则不再发生变化, 可知在无光照的作用下无明显降解作用。Fig.9(d) 展示了 3 次循环下的降解动力学曲线。每次循环后, RhB 的降解率分别为 87%, 86% 和 85%, 表现出较好的可循环利用性。

### 2.9 TiO<sub>2</sub>/PDMS-COL 海绵的模拟日光响应抗菌性能

测试了 TiO<sub>2</sub>/PDMS-COL 海绵对大肠杆菌、金黄色葡萄球菌的日光响应抗菌性能。如图 10 所示, 在黑暗条件下, 复合海绵对大肠杆菌几乎没有抗菌性。经模拟日光照射后, 其杀菌率可达 90% 以上。于金黄色葡萄球菌实验组中可以观察到相似的现象。复合海绵的光响应抗菌作用与 TiO<sub>2</sub> 密切相关。当 TiO<sub>2</sub> 接收 1 个可吸收光谱范围内的光子, 电子受到激发从 VB 跃迁到 CB, 同时产生 1 个光生空穴。在水环境中, 光生空穴进一步转变为氢氧自由基。电子还可与氧气发生还原反应, 生成超氧阴离子。超氧阴离子和水反应间接产生单线态氧。这些新生的氢氧自由基、超氧阴离子及单线态氧构成了活性氧。接触到细菌时, 活性氧破坏细胞壁及细胞膜使之失活、死亡<sup>[15]</sup>。

## 3 结论

通过使 TiO<sub>2</sub> 与 PDMS 在胶原海绵三维网络骨架上发生共沉积, 赋予了复合胶原海绵的多功能性, 主要包括:

(1) TiO<sub>2</sub>/PDMS-COL 复合海绵具有良好的油水分离能力, 对 CHCl<sub>3</sub> 的吸附容量可达 134 g/g。循环使用 20 次后分离效率仍有 93.9%, 表现出较好的耐用性。此外复合海绵还具备较好的乳液分离性能。

(2) TiO<sub>2</sub>/PDMS-COL 海绵具有优异的光降解性能。在 80 min 内对 RhB 的降解率可达 88%, 且具有良好的重复利用性。

(3) 日光照射下, TiO<sub>2</sub>/PDMS-COL 海绵对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌的抑菌率均达 90% 以上, 有利于延长海绵在污水中的使用寿命。

研究结果为实现胶原材料在含油、含染料的高难污水处理中的应用提供了有力支撑。同时, 论文

研究也为生物质在化工分离、催化领域的高值转化应用提出了一种可行、绿色的途径。

### 参考文献:

- [1] Ivshina I B, Kuyukina M S, Krivoruchko A V, *et al.* Oil spill problems and sustainable response strategies through new technologies[J]. *Environmental Science- Processes & Impacts*, 2015, 17: 1201-1219.
- [2] Ali T, Tripathi P, Azam A, *et al.* Photocatalytic performance of Fe-doped TiO<sub>2</sub> nanoparticles under visible- light irradiation[J]. *Materials Research Express*, 2017, 4: 015022.
- [3] 李国英, 刘文涛. 胶原化学[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 2013.
- [4] Zhang M, Deng F, Tang L, *et al.* Super-ductile, injectable, fast self-healing collagen- based hydrogels with multi- responsive and accelerated wound- repair properties[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 405: 126756.
- [5] Lyu J, Zhu L, Burda C. Considerations to improve adsorption and photocatalysis of low concentration air pollutants on TiO<sub>2</sub>[J]. *Catalysis Today*, 2014, 225: 24-33.
- [6] Deng F, Dang Y, Tang L, *et al.* Tendon-inspired fibers from liquid crystalline collagen as the pre- oriented bioink[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2021, 185: 739-749.
- [7] Jakobsen R J, Brown L L, Hutson T B, *et al.* Intermolecular interactions in collagen self- assembly as revealed by Fourier transform infrared spectroscopy[J]. *Science*, 1983, 220: 1288-1290.
- [8] Tang Q H, Wang Y, Zhang Q H, *et al.* Preparation of metallic cobalt inside NaY zeolite with high catalytic activity in Fischer-Tropsch synthesis[J]. *Catalysis Communications*, 2003, 4: 253-258.
- [9] Jeon H, Lee C S, Patel R, *et al.* Well-organized meso-macroporous TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> film derived from amphiphilic rubbery comb copolymer [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2015, 7: 7767-7775.
- [10] Lei Z, Deng Y, Wang C. Multiphase surface growth of hydrophobic ZIF-8 on melamine sponge for excellent oil/water separation and effective catalysis in a Knoevenagel reaction[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2018, 6: 3258-3263.
- [11] Li D, Gou X, Wu D, *et al.* A robust and stretchable superhydrophobic PDMS/PVDF@KNFs membrane for oil/water separation and flame retardancy[J]. *Nanoscale*, 2018, 10: 6695-6703.
- [12] Tan X, Fan Q, Wang X, *et al.* Eu(III) sorption to TiO<sub>2</sub> (anatase and rutile): batch, XPS, and EXAFS studies[J]. *Environmental Science & Technology*, 2009, 43: 3115-3121.
- [13] 曹建军, 郭刚, 汪斌华, 等. 用金红石型纳米 TiO<sub>2</sub> 改善粉末涂料

- 耐光老化性能[J]. 钢铁钒钛, 2005, 26(1): 34-39.
- Cao J J, Guo G, Wang B H, *et al.* Improving photostabilization functions of powder coating with rutile Nano-TiO<sub>2</sub>[J]. Iron Steel Vanadium Titanium, 2005, 26(1): 34-39.
- [14] Kapridaki C, Verganelaki A, Dimitriadou P, *et al.* Conservation of monuments by a three-layered compatible treatment of TEOS-nano- calcium oxalate consolidant and TEOS- PDMS-TiO<sub>2</sub>hydrophobic/photoactive hybrid nanomaterials[J]. Materials, 2018, 11: 684.
- [15] 贾璐, 高旭, 葛少华. 光催化纳米二氧化钛材料的抗菌机制及其影响因素[J]. 口腔医学, 2017, 37(1): 81-84.
- Jia L, Gao X, Ge S H. Antibacterial mechanism and influencing factors of photocatalytic nano- titanium dioxide materials[J]. Stomatology, 2017, 37(1): 81-84.

## Preparation of Multifunctional Collagen Sponge by Composite Modification of Rutile-Type Titanium Dioxide/Polydimethylsiloxane

Min Zhang<sup>1</sup>, Chenchen Guo<sup>1</sup>, Yu Wang<sup>1</sup>, Yunlong Zhang<sup>1</sup>, Cuicui Ding<sup>2</sup>, Liulian Huang<sup>1</sup>, Lihui Chen<sup>1</sup>

(1.College of Material Engineering, Fujian Agriculture and Forestry University, Fuzhou 350108, China;

2. College of Ecological Environment and Urban Construction, Fujian University of Technology, Fuzhou 350108, China)

**ABSTRACT:** Collagen (COL) is a kind of natural polymer from animal biomass, which is rich in source, easy in processing and modification and degradable. Among collagen materials, sponges based on lyophilization have natural porosity, which not only provide sufficient space for oil phase storage, but also provide skeleton network for the fixation of functional micro-nano components. Using collagen sponge as framework, polydimethylsiloxane (PDMS) as hydrophobic modifier, and rutile-type titanium dioxide nanoparticles (TiO<sub>2</sub>) as photocatalyst, a multifunctional composite collagen sponge TiO<sub>2</sub>/PDMS-COL integrating of hydrophobicity, photocatalytic and sunlight-responsive antibacterial activity was fabricated. The morphology of TiO<sub>2</sub>/PDMS-COL was observed by FE-SEM, and the structure of TiO<sub>2</sub>/PDMS-COL was characterized by FT-IR, XPS, XRD and TG. The results confirm that TiO<sub>2</sub> and PDMS are successfully compounded with COL. The adsorption capacity of the composite sponge toward CHCl<sub>3</sub> is as high as 134 g/g. The contact angle is not decreased obviously after 20 cycles. The compound sponge shows a good separation ability for emulsion. Under the irradiation of sunlight, the degradation rate toward RhB reaches 88% within 80 min, and it is not decreased significantly after three cycles. Reactive oxygen species produced by TiO<sub>2</sub> under sunlight endow the composite sponge with excellent sunlight-responsive antibacterial activity, that is, the antibacterial rates toward *E. coli* and *S. aureus* are more than 90%, respectively.

**Keywords:** collagen sponge; oil-water separation; photocatalytic; antibacterial activity