

## 纳米二氧化钛的制备、改性及其在聚合物基复合材料中的应用研究进展

周毛毛 蒋阳 谢于辉 谢德龙 梅毅

### Preparation and modification of nano-TiO<sub>2</sub> and its application in polymer matrix composites research progress

ZHOU Maomao, JIANG Yang, XIE Yuhui, XIE Delong, MEI Yi

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20211106.002>

## 您可能感兴趣的其他文章

### Articles you may be interested in

#### 碳纳米管/聚合物复合材料界面结合性能的研究进展

Advances in the interfacial bonding characteristics of carbon nanotube/polymer composites

复合材料学报. 2017, 34(1): 12–22 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20160523.017>

#### 石墨烯基聚合物复合电解质的设计、性能及其应用研究进展

Research progress on design, performance and application of graphene based polymer composite electrolytes

复合材料学报. 2021, 38(3): 680–697 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20201126.002>

#### 表面改性对纳米蒙脱土/聚酰胺6–66复合材料性能的影响

Effects of surface modification on properties of nano montmorillonite/polyamide 6–66 composites

复合材料学报. 2020, 37(1): 57–66 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20190412.005>

#### 表面改性纳米SiO<sub>2</sub>增强木质纤维/聚氯乙烯复合材料性能

Properties of wood fiber/polyvinyl chloride composites reinforced by surface modified nano SiO<sub>2</sub>

复合材料学报. 2018, 35(3): 501–507 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20170509.004>

#### 改性纳米SiO<sub>2</sub>/硅橡胶复合材料的制备及性能

Preparation and properties of modified nano SiO<sub>2</sub>/silicone rubber composites

复合材料学报. 2019, 36(7): 1700–1707 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20180930.001>

#### 本征导热高分子材料研究进展

Progress in intrinsic thermally conductive polymers

复合材料学报. 2021, 38(7): 2038–2055 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20210312.001>



# 纳米二氧化钛的制备、改性及其在聚合物基复合材料中的应用研究进展



分享本文

周毛毛<sup>1,2,3</sup>, 蒋阳<sup>1,2,3</sup>, 谢于辉<sup>\*1,2,3</sup>, 谢德龙<sup>\*1,2,3</sup>, 梅毅<sup>1,2,3</sup>

(1. 昆明理工大学 化学工程学院, 昆明 650500; 2. 昆明理工大学 云南省磷化工节能与新材料重点实验室, 昆明 650500;

3. 昆明理工大学 云南省高校磷化工重点实验室, 昆明 650500)

**摘要:** 基于纳米二氧化钛( $\text{TiO}_2$ )作为添加剂制备的复合材料具有优异的耐温性、抗老化性等,而且由于其特殊的光催化活性,在通过吸收紫外光能量后具有较强的抗菌杀菌能力,因此在涂料、化妆品和医学等领域具有广泛的应用。然而,受纳米尺寸效应影响,纳米  $\text{TiO}_2$  在聚合物基体中存在易团聚、难分散的缺点,使其应用受到限制。因此,需要通过多种表面改性方法调控纳米  $\text{TiO}_2$  的表面性质,增强其与聚合物基体相容性。本文首先详细阐述了纳米  $\text{TiO}_2$  的制备、表面改性方法及机制,并综述了近期纳米  $\text{TiO}_2$  改性聚合物基复合材料方面的研究进展。最后,讨论了纳米  $\text{TiO}_2$  聚合物复合材料研究中存在的主要问题,并展望了其未来的发展方向。

**关键词:** 纳米二氧化钛; 表面改性; 团聚; 聚合物; 纳米复合材料

**中图分类号:** TB332 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-3851(2022)05-2089-17

## Preparation and modification of nano- $\text{TiO}_2$ and its application in polymer matrix composites research progress

ZHOU Maomao<sup>1,2,3</sup>, JIANG Yang<sup>1,2,3</sup>, XIE Yuhui<sup>\*1,2,3</sup>, XIE Delong<sup>\*1,2,3</sup>, MEI Yi<sup>1,2,3</sup>

(1. Faculty of Chemical Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650500, China; 2. Yunnan Province Key Laboratory of Energy Saving in Phosphorus Chemical Engineering and New Phosphorus Materials, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650500, China; 3. Higher Educational Key Laboratory for Phosphorus Chemical Engineering of Yunnan Province, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650500, China)

**Abstract:** The composite materials prepared based on the titanium dioxide ( $\text{TiO}_2$ ) nanoparticles as additives have excellent heat resistance, aging resistance, etc. The  $\text{TiO}_2$  nanoparticles have special photocatalytic activity, such as, it has strong antibacterial and bactericidal ability after absorbing ultraviolet energy. Currently,  $\text{TiO}_2$  nanoparticles have a wide range of applications in various fields of coatings, cosmetics and medicine. However, affected by the nano-dimensional effect, the  $\text{TiO}_2$  nanoparticles in the polymer matrix have the disadvantages of being easy to agglomerate and difficult to disperse, which limits its application. Therefore, it is necessary to regulate the surface properties of nano- $\text{TiO}_2$  by various surface modification methods to enhance its compatibility with the polymer matrix. This paper first described the preparation, surface modification method and mechanism of  $\text{TiO}_2$  nanoparticles in detail, subsequently, and the research progress on the  $\text{TiO}_2$  nanoparticles modified polymer compound composite material is reviewed in the recent years. Finally, this paper discussed the  $\text{TiO}_2$  nanoparticles exist problems in the research of polymer composites, and prospected its development direction in the future.

**Keywords:** nano- $\text{TiO}_2$ ; surface modification; aggregation; polymers; nanocomposites

收稿日期: 2021-09-08; 修回日期: 2021-10-27; 录用日期: 2021-10-31; 网络首发时间: 2021-11-08 17:32:32

网络首发地址: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20211106.002>

基金项目: 云南省基础研究计划青年项目 (202101AU070012); 云南省教育厅科学研究基金项目 (2021J0050)

通信作者: 谢于辉, 博士, 教授, 硕士生导师, 研究方向为金属腐蚀防护和有机-无机纳米复合材料 E-mail: [yuhuixie@kust.edu.cn](mailto:yuhuixie@kust.edu.cn);

谢德龙, 博士, 教授, 硕士生导师, 研究方向为高分子阻燃和涂料应用 E-mail: [cedlxie@kust.edu.cn](mailto:cedlxie@kust.edu.cn)

引用格式: 周毛毛, 蒋阳, 谢于辉, 等. 纳米二氧化钛的制备、改性及其在聚合物基复合材料中的应用研究进展 [J]. 复合材料学报, 2022, 39(5): 2089-2105.  
ZHOU Maomao, JIANG Yang, XIE Yuhui, et al. Preparation and modification of nano- $\text{TiO}_2$  and its application in polymer matrix composites research progress[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2022, 39(5): 2089-2105(in Chinese).

纳米无机/有机聚合物复合材料综合了无机、有机以及纳米材料的优良特性,是一种具有可被加工特性的多功能新材料,在许多领域都有广阔的应用前景<sup>[1-3]</sup>。Shirdar等<sup>[4]</sup>研究发现纳米复合材料因其独特的设计和不同于传统复合材料的性能而被誉为21世纪的新材料。纳米二氧化钛( $\text{TiO}_2$ )是一种多功能无机材料,因其独特的物理性质和良好的化学稳定性、高折射率、亲水性以及强氧化性<sup>[5-7]</sup>,被广泛应用于化学传感器<sup>[8]</sup>、抗紫外线<sup>[9]</sup>、光催化<sup>[10-12]</sup>和油墨的遮光剂<sup>[13-14]</sup>、耐腐蚀涂层<sup>[15-16]</sup>、抗菌剂<sup>[17-18]</sup>等。聚合物材料则因其具有质轻和抗冲击、易加工成型以及光学性能优异等特点,被广泛应用于树脂镜片、光学涂层、光电器件和减反射涂层等<sup>[19-20]</sup>。但是聚合物材料也有易脆性、不耐磨,长久处于光照下易发生黄变和氧化降解的缺点,这在很大程度上限制了其应用。通过引入纳米 $\text{TiO}_2$ ,不但可以改善上述聚合物的缺点,还可以赋予纳米复合材料一些新的特性;同时聚合物也能增强纳米 $\text{TiO}_2$ 的吸附性能和光催化性能,且有利于分离回收。此外,纳米 $\text{TiO}_2$ 的晶型及纯度是影响其性能的主要原因。金红石型纳米 $\text{TiO}_2$ 晶体密度和对紫外光的吸收能力均大于锐钛矿型,但锐钛矿型对紫外光具有较高的反射率<sup>[5,21]</sup>。Chen等<sup>[21]</sup>发现锐钛矿型纳米 $\text{TiO}_2$ 可加速聚氨酯的光氧化速率,而金红石则能稳定聚氨酯延缓其被氧化。因此,在纳米 $\text{TiO}_2$ /有机聚合物复合材料应用领域,则需要考虑不同晶型的纳米 $\text{TiO}_2$ 对聚合物基体的稳定性和光降解作用<sup>[22]</sup>。

纳米 $\text{TiO}_2$ 比表面积大,其与聚合物基体间产生一个较大的界面结构将二者结合成为一个整体<sup>[23-24]</sup>,同时聚合物链可在 $\text{TiO}_2$ 表面任意迁移,因此即使少量的纳米颗粒也可以改变聚合物基质的性质。另外,聚合物的结构、纳米 $\text{TiO}_2$ 颗粒的形态与尺寸以及在聚合物基质中的分散程度也同样对复合材料的性能变化起着巨大的作用<sup>[25-30]</sup>。Mohanapriya等<sup>[2]</sup>实验证明,由于纳米 $\text{TiO}_2$ 表面极性高,又存在范德华力和静电的相互作用,纳米粒子在聚合物基体中极易团聚。聚集的纳米粒子可能部分失去或失去其特有的功能和作用,从而削弱纳米复合材料的性能,这也是阻碍其实际应用的主要因素之一<sup>[6,20]</sup>。

目前,研究者所需要解决的问题是如何有效地防止纳米 $\text{TiO}_2$ 团聚,增强其与各类聚合物基体

的相容性、界面黏结性能,保持纳米级分散甚至单分散的问题。本文主要叙述了纳米 $\text{TiO}_2$ 的制备以及通过无机、有机等方法对其进行表面改性,进而调控纳米 $\text{TiO}_2$ 和聚合物基体之间的界面相互作用。文章最后总结了近年纳米 $\text{TiO}_2$ 改性聚合物复合材料研究中存在的主要问题及未来的发展方向。

## 1 纳米二氧化钛及其制备方法

### 1.1 纳米二氧化钛的结构特点

纳米 $\text{TiO}_2$ 是钛的天然氧化物,属于两性(偏酸性)氧化物。自然条件下,主要以四种晶体形式存在:金红石、锐钛矿、板钛矿型和 $\text{TiO}_2(\text{B})$ 。其中,在环境压力和温度下金红石型 $\text{TiO}_2$ 是最稳定的晶型<sup>[31]</sup>,无关乎颗粒大小,而锐钛矿型 $\text{TiO}_2$ 仅在纳米尺寸下较为稳定<sup>[32]</sup>。而且金红石型纳米 $\text{TiO}_2$ 结构致密,比其他晶型具有更高的折射率、比重和化学稳定性,在工业上应用价值很高。板钛矿型晶体形态不稳定,仅在自然条件下存在且人工难以合成,因而应用价值不高。 $\text{TiO}_2(\text{B})$ 的“B”代表青铜,与钨青铜化合物类似,由Marchand等<sup>[33]</sup>于1980年在自然界中发现。它是一种密度小、结构松散的稳态氧化钛同质变体,在锂离子电池、电容器以及光催化、光电催化等领域备受关注。

纳米 $\text{TiO}_2$ 的光催化性能受其禁带宽度的影响<sup>[32]</sup>,通过改变 $\text{TiO}_2$ 的外层电子结构,可以调控 $\text{TiO}_2$ 的导带和价带的位置,进而影响其在可见光照下表面电子空穴的产生和分离能力<sup>[34]</sup>。纳米 $\text{TiO}_2$ 具有强极性的原因有两点:(1)颗粒表面为亲水型且附有众多羟基,在极性溶剂中表现出良好的浸润性<sup>[35]</sup>;(2) $\text{Ti}-\text{O}$ 键长不等,在UV光照以及高温下极易解离表面吸附的物理水,在表面形成大量羟基、氧空位和桥接氧<sup>[36]</sup>,导致纳米 $\text{TiO}_2$ 极性增强,因此在各类有机溶液中极易团聚而使其应用范围受到限制<sup>[37]</sup>。

### 1.2 纳米二氧化钛的制备

纳米 $\text{TiO}_2$ 的制备方法主要有两种:物理法和化学法。物理法是指采用光电技术结合球磨、喷雾等力学作用使材料细化到纳米尺度,但是成本较高,无法规模化生产<sup>[12]</sup>。

相比之下,采用化学法合成不仅成本低且对设备要求不高,更易于工业化生产<sup>[38]</sup>。更重要的是,化学法可根据需要调控纳米 $\text{TiO}_2$ 颗粒形貌、

结晶度和粒径大小<sup>[39]</sup>。化学法细分为气相法、液相法和固相法。其中,固相法制备过程虽然无需溶剂且工艺简单,但反应过程可能会出现液化现象而引入杂质,导致晶格畸变,因而应用较少。

1.2.1 气相法

气相法是直接利用气体或者通过各种手段将含钛物质变成气体后发生物理变化或化学反应,然后在冷却过程凝聚长大形成纳米颗粒的方法<sup>[40]</sup>。化学气相法包括四氯化钛 (TiCl<sub>4</sub>) 气相氢火焰水解法、TiCl<sub>4</sub> 气相氧化法、气相钛醇盐水解法和气相钛醇盐分解法。

Zhang 等<sup>[41]</sup>采用喷雾化学气相沉积法合成锐钛矿型纳米 TiO<sub>2</sub>。首先通过超声换能器雾化钛醇盐溶液,再以压缩空气为载气和稀释气,将前驱体雾滴转移到 400℃ 反应器中,合成出具有优良热稳定性的纳米 TiO<sub>2</sub> 薄膜,在高温气体传感器中具有广阔的应用前景。

Rahiminezhad-Soltani 等<sup>[42]</sup>采用更为经济的辅助 TiCl<sub>4</sub> 气体,在低温常压化学气相法合成无定形纳米 TiO<sub>2</sub>。该反应以 TiCl<sub>4</sub> 氧化或水解为主,且

合成温度低,易于控制。研究发现,随着水的比热容的增加,纳米 TiO<sub>2</sub> 的凝结和团聚现象相对减少。

1.2.2 液相法

液相法是将均相溶液通过多种途径分离溶质和溶剂,溶质形成一定形状和大小均匀的颗粒,经热解后得到纳米颗粒。该方法所需设备简单、原料易得,得到的纳米颗粒均匀性好、纯度高、化学组成控制准确。液相法具体分为沉淀法、溶胶-凝胶法、水热法和水解法。

Wang 等<sup>[43]</sup>根据 Kotsokechagia 等<sup>[44]</sup>改进后的非水相溶胶凝胶法制备纳米 TiO<sub>2</sub>。首先将 TiCl<sub>4</sub> 分散在乙醇中,再加入苯甲醇。由于苯甲醇的位阻比乙醇大,得到的沉淀表面含有大量的乙氧基,分散在水中几乎不会产生团聚。合成出高结晶度、纯锐钛矿型纳米 TiO<sub>2</sub>,粒径在 5~8 nm。

Sung 等<sup>[45]</sup>采用水热法在碱性和高温高压条件下成功合成了纯锐钛矿型球形 TiO<sub>2</sub> 纳米颗粒,如图 1 所示。通过调控乙醇与水的体积比,纳米 TiO<sub>2</sub> 尺寸可选择性控制为 30、40、50 和 65 nm。

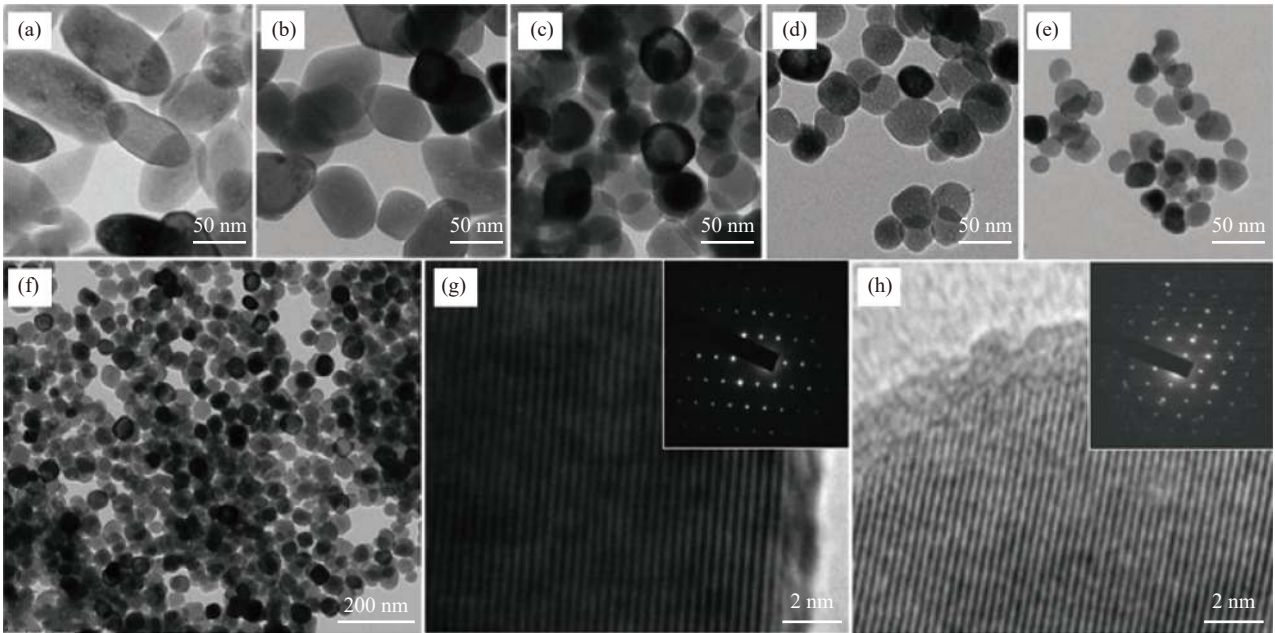


图 1 ((a)-(e)) 乙醇体积占比为 0.1、0.3、0.5、0.7、0.85 时制备纳米 TiO<sub>2</sub> 粒径为 100、65、50、40、30 nm 的 TEM 图像; (f) 50 nm TiO<sub>2</sub> 的低放大 TEM 图像; ((g), (h)) 50 nm 和 65 nm TiO<sub>2</sub> 选定区域电子衍射 (SAED) 图像<sup>[45]</sup>

Fig. 1 ((a)-(e)) TEM images of ethanol volume ratio of 0.1, 0.3, 0.5, 0.7, 0.85 were prepared with 100, 65, 50, 40, 30 nm particle size; (f) Low magnification TEM images of 50 nm TiO<sub>2</sub>; ((g), (h)) Electron diffraction patterns of selected regions (SAED) of 50 nm TiO<sub>2</sub> and 65 nm TiO<sub>2</sub><sup>[45]</sup>

Xiao 等<sup>[46]</sup>首先控制四异丙醇钛在乙醇、乙腈、水与甲胺醇的混合溶液中的水解速度,通过离心将沉淀物转移至含有乙醇与水的反应釜中,在高

温高压下进行水热反应,合成出球形结构且尺寸均一的无定型纳米 TiO<sub>2</sub>。

Bi 等<sup>[47]</sup>将硫酸氧钛溶液中逐滴加入氨水溶液,

待析出沉淀后用蒸馏水洗涤，再将其分散在过氧化氢溶液中加热到预设温度进行结晶。该方法操作简单，仅在室温下就成功合成了具有优异光催化性能的黄色锐钛矿型纳米  $\text{TiO}_2$ 。

综上可知，基于放大技术的复杂性，合成过程产生大量废水以及后期退火的高能耗，液相法不适用于工业大规模生产纳米  $\text{TiO}_2$ 。相比之下，气相合成路线则是大规模生产最有前途的方法，由于它不需要复杂的生产过程，如液-固分离、洗涤和干燥-退火<sup>[48-49]</sup>。

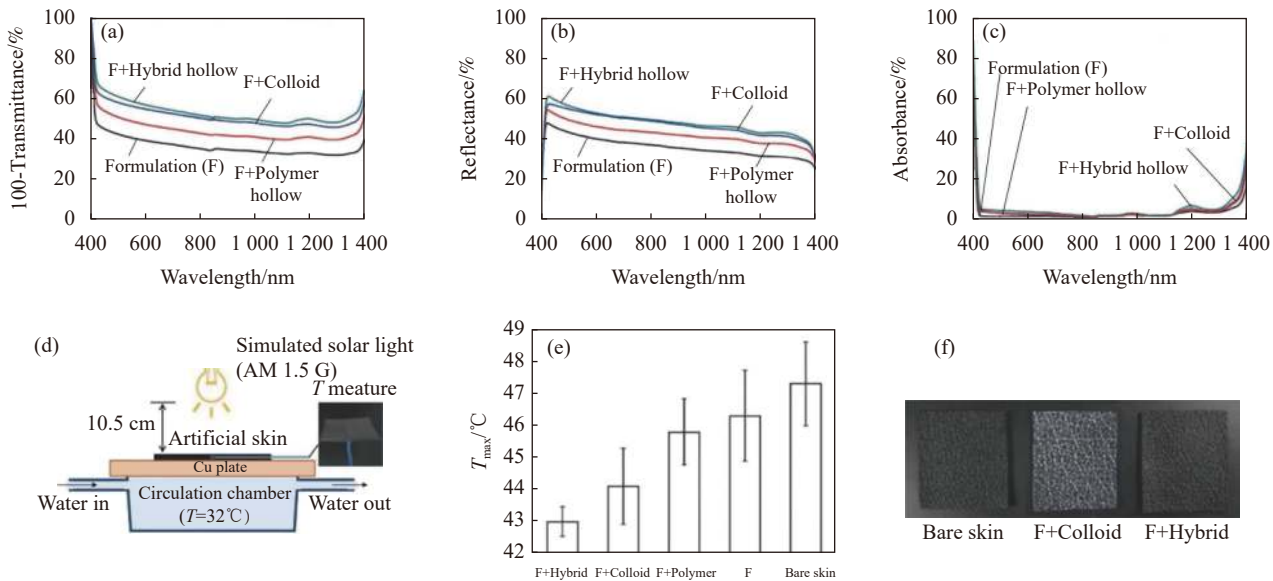
1.3 纳米二氧化钛的改性方法

纳米  $\text{TiO}_2$  可明显增强聚合物的光学、力学等性能，然而由于其比表面积大、表面极性高，在聚合物基体中有很强的团聚趋势，限制了其后续的工业应用<sup>[37, 50]</sup>。因此，为解决上述问题，提出对纳米  $\text{TiO}_2$  进行表面改性，增强纳米颗粒与基体的相容性，充分发挥其作用。根据改性试剂的不同，纳米  $\text{TiO}_2$  的表面改性可以分为无机表面改性和有机表面改性两类。

1.3.1 无机表面改性

(1) 无机物包膜表面改性

通过沉淀反应或者无机试剂直接包裹等在纳米  $\text{TiO}_2$  表面包覆一层无机物薄膜。通常根据应用背景挑选无机粒子改性剂。例如，纳米  $\text{TiO}_2$  表面包覆  $\text{ZnO}$ ，可以提高其光学和电学性能，目前广泛用于太阳能电池和短波长发光器件<sup>[51]</sup>。纳米  $\text{TiO}_2$  表面包覆  $\text{Al}_2\text{O}_3$  或者  $\text{SiO}_2$  可以在保持其优异的紫外屏蔽性能的前提下<sup>[22]</sup>，降低其光催化性能，广泛应用于防紫外线外墙涂料与化妆品<sup>[52-53]</sup>。Han 等<sup>[54]</sup>通过乳液聚合将混合单体甲基丙烯酸甲酯 (Methyl methacrylate, MMA) 和二甲基丙烯酸乙二醇酯 (Ethyleneglycol dimethacrylate, EGDMA) 均匀包覆在  $\text{TiO}_2@\text{Al}(\text{OH})_3$  胶体表面形成粗糙的空心核壳结构。将含有该核壳结构的复合材料涂敷在皮肤表面，不仅具有优异的紫外线吸收与屏蔽能力，而且具有降温的作用，如图 2(a)-2(f)。另外，图 2(f) 显示使用含有混合空心结构配方应用于防晒霜不会造成皮肤美白的现象。



AM 1.5 G—Global spectrum;  $T$ —Temperature;  $T_{\text{max}}$ —Maximum equilibrium temperatures of the artificial skin reached after 300 s illumination of the simulated sunlight

图2 含有不同颗粒样品的消光光谱(a)、反射光谱(b)和吸收光谱(c); (d)测量人造皮肤表面温度装置图; 模拟阳光照射 300 s 后, 人造皮肤达到最高平衡温度(e)和未进行任何处理/使用含有  $\text{TiO}_2@\text{Al}(\text{OH})_3$  胶体和混合空心粒子的化妆品配方后人造皮肤外观(f)<sup>[54]</sup>

Fig. 2 Extinction (a), reflectance (b) and absorption spectra of the cosmetic formulations containing various particles (c); (d) Diagram of device for measuring surface temperature of artificial skin; Maximum equilibrium temperatures of the artificial skin reached after 300 s illumination of the simulated sunlight (e) and artificial skin appearances under no treatment, and after applying the cosmetic formulations containing  $\text{TiO}_2@\text{Al}(\text{OH})_3$  colloids and hybrid hollow particles (f)<sup>[54]</sup>

(2) 离子表面改性

离子表面改性是指在氧化物晶格中引入金属

或者非金属元素。离子掺杂会使纳米  $\text{TiO}_2$  表面产生空位、间隙或者缺陷，从而改变其颜色、光学、

磁性和电导率等<sup>[32]</sup>。例如，纳米 TiO<sub>2</sub> 光催化性能的提高就可以通过离子掺杂实现。然而，在实验中往往会在纳米 TiO<sub>2</sub> 晶格内掺杂多种元素共同作用<sup>[55]</sup>。

Klaysri 等<sup>[56]</sup> 采用浸渍法与火焰喷雾热解法分别制备了 N、Si 掺杂改性的纳米 TiO<sub>2</sub>，后续采用原位聚合将聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA) 接枝到改

性颗粒表面。在可见光和紫外光照射下，N(Si) 掺杂与 PMMA 接枝纳米 TiO<sub>2</sub> 催化剂对亚甲基蓝的降解具有协同作用。光催化活性的提高可归因于：N(Si) 掺杂改性纳米 TiO<sub>2</sub> 使其表面缺氧以及 Ti<sup>3+</sup> 的增加；另外，PMMA 包覆使得 TiO<sub>2</sub> 显示出较少的聚集结构，提高其表面对于染料吸附能力，如图 3 所示。

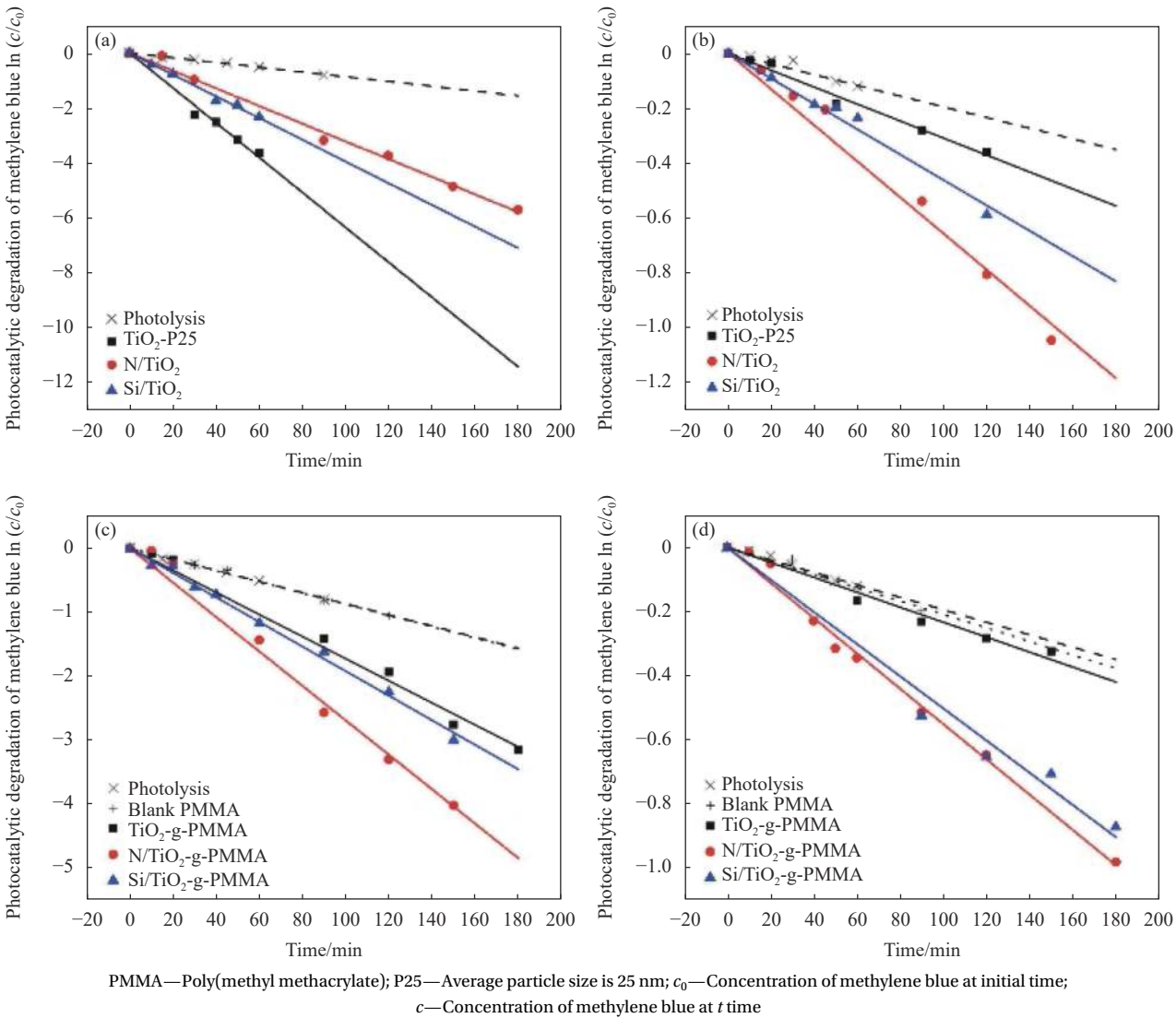


图3 样品改性前后在紫外光((a),(c))和可见光((b),(d))照射下降解亚甲基蓝的反应活性图<sup>[56]</sup>

Fig. 3 Reaction activity of powder samples under UV ((a), (c)) and visible light ((b), (d)) irradiation grafted film for methylene blue degradation<sup>[56]</sup>

(3) 无机酸修饰表面改性

采用磷酸、硫酸等无机酸对纳米 TiO<sub>2</sub> 表面进行修饰，改变其表面电子结构性能，可增强其光催化活性<sup>[20, 57-58]</sup>。

Gouda 等<sup>[59]</sup> 通过浸渍煅烧方法制备硫酸盐(磷酸盐)改性纳米 TiO<sub>2</sub>，将其掺入聚乙烯醇-聚环氧

乙烷-聚乙烯吡咯烷酮 (PVA-PEO-PVP) 三元共混物制备纳米复合膜。聚合物之间以氢键链接，通过与纳米 TiO<sub>2</sub> 表面酸性基团的酸碱相互作用促进膜内离子膜传输。随着改性 TiO<sub>2</sub> 用量的增加，复合膜的热稳定性、力学性能、离子电导率均明显提高，具体如表 1 所示，目前在硼氢化物燃料电池

表 1 全氟化膜 (Nafion-117) 为基准测试膜的拉伸强度、吸水率、氧化稳定性、离子电导率和 BH<sup>4-</sup> 渗透性<sup>[59]</sup>

Table 1 Tensile strength, water uptake, oxidative stability, ionic conductivity and BH<sup>4-</sup> permeability of the prepared membranes and benchmark Nafion macromolecule (Nafion-117)<sup>[59]</sup>

| Membrane                | Tensile strength/MPa | Water uptake/% | Oxidative stability/% | Ionic conductivity/(mS·cm <sup>-1</sup> ) | BH <sup>4-</sup> permeability/(cm <sup>2</sup> ·s <sup>-1</sup> ) |
|-------------------------|----------------------|----------------|-----------------------|-------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------|
| PVA-PEO-PVP             | 2.7                  | >100           | 81                    | 13.1                                      | 2.10×10 <sup>-5</sup>                                             |
| PVA-PEO-PVP/SPTO-1.0wt% | 10.6                 | 47             | 81                    | 14.4                                      | 6.30×10 <sup>-6</sup>                                             |
| PVA-PEO-PVP/SPTO-2.5wt% | 12.3                 | 14             | 99                    | 15.6                                      | 0.41×10 <sup>-6</sup>                                             |
| PVA-PEO-PVP/SPTO-5wt%   | 17.2                 | 11             | 98                    | 16.0                                      | 0.12×10 <sup>-6</sup>                                             |
| Nafion-117              | 25.0                 | 15             | 92                    | 45.0                                      | 0.40×10 <sup>-6</sup>                                             |

Notes: PVA—Poly(vinyl alcohol); PEO—Ethylene oxide; PVP—Vinyl pyrrolidone; SPTO—Sulphated and phosphated titanium dioxide; SPTO-1.0wt%, SPTO-2.5wt%, SPTO-5wt%—Amount of SPTO added is 1wt%, 2.5wt% and 5wt%.

中具有广阔的应用前景。

1.3.2 有机表面改性

(1) 硅烷偶联剂改性

硅烷偶联剂化学通式为  $RnSiX_{(4-n)}$ ，其中  $Rn$  基团代表亲有机物的基团，不但和有机物相容性强，还能与其他聚合物或者有机单体发生化学反应或形成氢键进而分散于其中； $X$  基团为易水解的甲氧基、乙氧基等，遇水极易分解为硅醇 ( $-Si(OH)_3$ ) 与无机粒子表面的羟基缩合形成硅氧烷结构； $n$  为 1, 2, 3，绝大多数硅烷处理剂  $n=1$ <sup>[60]</sup>。硅烷偶联剂制备工艺简单且没有特殊要求，成为纳米  $TiO_2$  最常用的表面改性剂之一<sup>[61-62]</sup>。

硅氧烷结构与有机溶剂具有良好的相容性，通过硅烷偶联剂表面改性，一方面可以增大纳米  $TiO_2$  颗粒的间距，使其在有机相中均匀分散<sup>[63-65]</sup>；另一方面，硅氧烷结构为有机单体提供表面聚合的生长点<sup>[66-68]</sup>。例如，Purcar 等<sup>[20]</sup> 利用四乙氧基硅烷 (TEOS) 或甲基三乙氧基硅烷 (MTES) 分别改性纳米  $TiO_2$ 。以 MTES 改性  $TiO_2$  表面疏水性较强，可被均匀分散在马来酸酐中用于原位聚合制备具有高疏水性以及抗反射性能的透明薄膜，如图 4

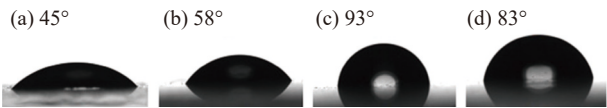


图 4 未改性  $TiO_2$  (a) 以及四乙氧基硅烷 (TEOS) (b)、甲基三乙氧基硅烷 (MTES) (c) 和 TEOS-MTES (d) 改性  $TiO_2$  表面水滴接触角<sup>[20]</sup>

Fig. 4 Contact angles of water droplets on the surface of unmodified  $TiO_2$  (a) and modified  $TiO_2$  with tetraethyl orthosilicate (TEOS) (b), methyltriethoxysilane (MTES) (c), and TEOS-MTES (d)<sup>[20]</sup>

所示。

纳米  $TiO_2$  颗粒的疏水性不仅有助于优化涂层的光活性，增强其耐久性，还可以用于金属防腐。Qing 等<sup>[69]</sup> 采用水热法制备氟硅烷 (FAS) 疏水改性纳米  $TiO_2$ 。疏水性 FAS/ $TiO_2$  与聚偏氟乙烯 (PVDF) 溶解在二甲基甲酰胺中形成均匀的乳状悬浮液，通过表面浸渍在铜板表面形成超疏水性复合涂层，如图 5(a)~5(c) 的接触角测试，该材料在紫外线照射以及高温环境下具有良好的稳定性及可逆性、润湿性切换，因而可将其用于金属防腐领域。

Yang 等<sup>[70]</sup> 以 3-甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷 (KH570) 和多巴胺 (PDA) 协同改性纳米  $TiO_2$ ，如图 6。由于在纳米  $TiO_2$  表面引入 PDA 并接枝

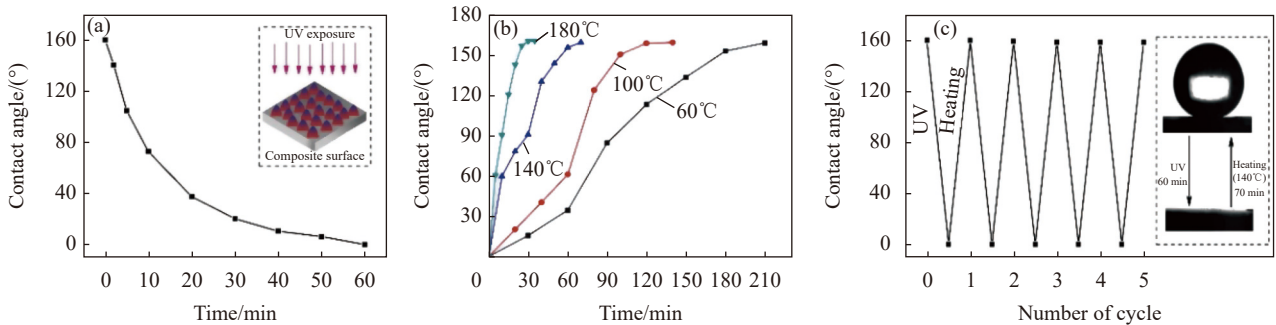
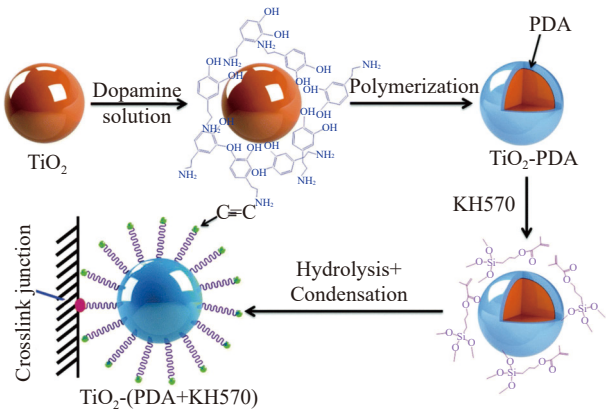


图 5 (a) 接触角 (CA) 与 UV 辐照时间的关系；(b) 复合材料表面 CA 随加热时间的变化；  
(c) 复合材料表面在紫外线照射和加热下可逆的超疏水-超亲水性切换<sup>[69]</sup>

Fig. 5 (a) Relationship between contact angle (CA) and UV irradiation time; (b) Variations in the CA of the composite surface with heating time; (c) Reversible superhydrophobicity-superhydrophilicity switching of the composite surface under UV irradiation and heating<sup>[69]</sup>



PDA—Polydopamine; KH-570— $\gamma$ -Methacryloxypropyl trimethoxy silane

图6 多巴胺聚合和硅烷接枝法改性纳米 TiO<sub>2</sub> 机制图<sup>[70]</sup>  
Fig. 6 Scheme of the modification of TiO<sub>2</sub> nanoparticles with dopamine polymerization and silane grafting<sup>[70]</sup>

KH570，极大地提高了其在丁腈橡胶基材中的分散性。与纯纳米 TiO<sub>2</sub> 相比，改性后的纳米 TiO<sub>2</sub> 提高了丁腈橡胶的介电常数和击穿场强，同时降低其弹性模量。

(2) 表面活性剂改性

表面活性剂是指同时含有极性基团和有机基团的化合物，分为阳离子、阴离子和非离子型，其改性机制与图 7 类似。表面活性剂一端的强极性基团羧基、氨基等能够与 TiO<sub>2</sub> 表面的羟基或与包覆于其表面的极性基团相结合，而长链烷烃一端向外。基于表面活性剂改性，一方面增加了纳米 TiO<sub>2</sub> 颗粒间的距离，减小其分散过程中团聚的趋势；另一方面，长链烷烃不仅能够进一步提升 TiO<sub>2</sub> 与有机相的相容性，也可为有机单体提供表面聚合的生长点。

Shi 等<sup>[71]</sup> 首先采用浸渍法在 TiO<sub>2</sub> 粒子表面包覆硬脂酸，再通过石蜡改性制备具有 Janus 结构的 TiO<sub>2</sub>。该结构不仅增强了纳米 TiO<sub>2</sub> 的表面疏水性，而且提升了其表面电荷分离效率以及对有机物的吸附能力。另外，改性后的 Janus 状 TiO<sub>2</sub> 能

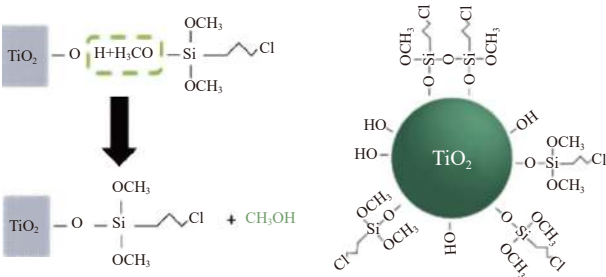


图7 硅烷偶联剂改性纳米 TiO<sub>2</sub> 机制图<sup>[37]</sup>  
Fig. 7 Functionalization of TiO<sub>2</sub> by the silane coupling agent<sup>[37]</sup>

够作为助剂稳定 Pickering 乳液，进而增强其降解高浓度煤油和硝基苯废水中油相污染物的效率。

Roy 等<sup>[72]</sup> 根据 Behnajady 等<sup>[73]</sup> 合成 TiO<sub>2</sub>，并采用溴化十六烷基三甲基铵 (CTAB) 和溴化四乙基铵 (TEAB) 对其表面进行改性。结果表明，CTAB 改性后纳米 TiO<sub>2</sub> 的疏水性效果优异，能够在天然橡胶中稳定分散，进而增强纳米复合材料的力学性能和热稳定性。

(3) 聚合物包覆改性

这种方法是指在纳米 TiO<sub>2</sub> 表面包覆一层聚合物，提高纳米 TiO<sub>2</sub> 与有机相的相容性。纯纳米 TiO<sub>2</sub> 和聚合物改性纳米 TiO<sub>2</sub> 在聚合物中的分散机制如图 8 所示，可说明纳米 TiO<sub>2</sub> 表面的电荷密度降低，增加粒子间距，从而抑制粒子的团聚，提升纳米 TiO<sub>2</sub> 在聚合物基体中分散性。目前，聚合物改性的方法通常有两种：一是预先合成聚合物，再通过聚合物上的官能团和纳米 TiO<sub>2</sub> 表面的官能团之间的化学反应实现对 TiO<sub>2</sub> 的表面包覆改性；二是利用有机单体在 TiO<sub>2</sub> 粒子表面进行原位聚合反应形成聚合物包覆层。但是，聚合物包覆改性一般需要建立在纳米 TiO<sub>2</sub> 被有机表面改性的基础上。

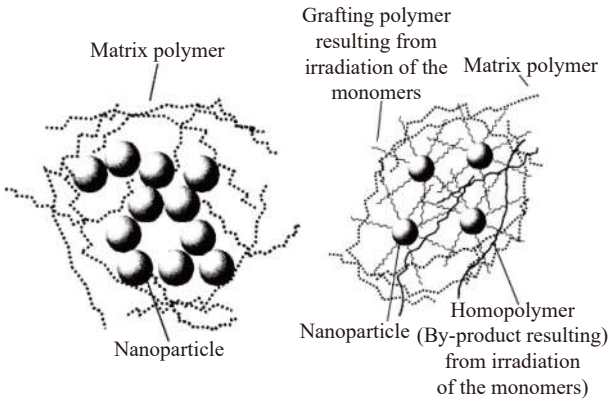


图8 纯纳米 TiO<sub>2</sub> 和聚合物改性纳米 TiO<sub>2</sub> 在聚合物中的分散机制图<sup>[74]</sup>  
Fig. 8 Schematic drawing of the possible structure of pure TiO<sub>2</sub> nanoparticles and grafted TiO<sub>2</sub> nanoparticles dispersed in polymer matrix<sup>[74]</sup>

Tran 等<sup>[75]</sup> 配制不同浓度的丙烯酸 (AA) 与异丙醇混合改性纳米 TiO<sub>2</sub>，然后将其均匀涂在聚偏氟乙烯 (PVDF) 膜表面。AA 与 PVDF 在高温下发生化学反应从而将纳米 TiO<sub>2</sub> 固定在膜表面，其中 AA 的浓度影响 TiO<sub>2</sub> 的分布，如图 9 所示。若 AA 浓度过高，则会导致纳米颗粒团聚，无法稳定地附着在 PVDF 膜表面，从而影响该复合薄膜的光催化等性能。

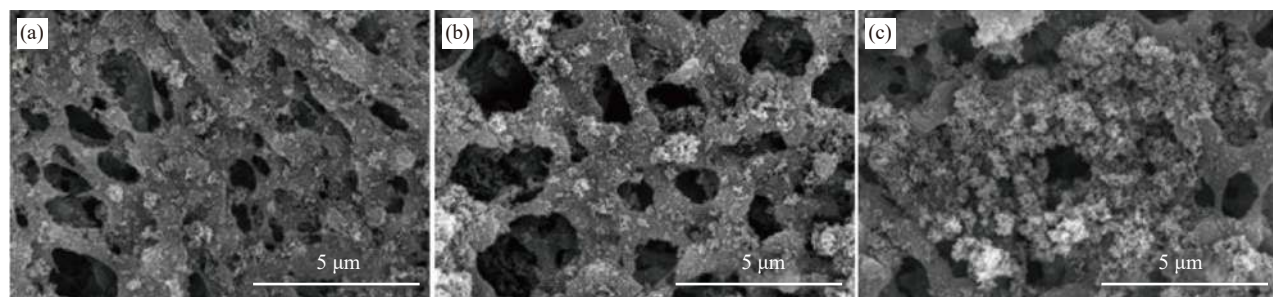


图9 丙烯酸(AA)浓度为20%(a)、30%(b)和40%(c)时二氧化钛/聚(偏氟乙烯-丙烯酸)(TiO<sub>2</sub>/PVDF-PAA)的SEM图像<sup>[75]</sup>

Fig. 9 SEM images of titanium dioxide/poly(vinylidene fluoride-acrylic acid) (TiO<sub>2</sub>/PVDF-PAA) at acrylic acid (AA) concentration of 20% (a), 30% (b) and 40% (c)<sup>[75]</sup>

纳米TiO<sub>2</sub>经过无机或者有机表面改性后,在很大程度上拓展了其应用范围。但是还有一些问题需要迫切解决:研究出成本低、操作简单,且可以用于大规模生产的改性方法;继续优化改性工艺条件,研究各类改性剂的反应机制以及在反应过程中温度、酸碱性和反应时间等参数对改性效果的影响;另外,无机-有机协同改性纳米TiO<sub>2</sub>也是未来的研究热点。

## 2 纳米二氧化钛/聚合物复合材料的制备

目前,制备纳米TiO<sub>2</sub>/聚合物复合材料的方法主要有共混法、溶胶凝胶、原位聚合法。

### 2.1 共混法

共混法是指将各类形态的纳米粒子通过物理方法(搅拌、研磨和超声等)直接与有机物混合得到一系列复合材料。

Mohanapriya等<sup>[2]</sup>先将聚乙烯醇与聚丙烯酸钠(PVA-PSSA)溶于水中形成透明溶液,再同纳米TiO<sub>2</sub>分散液混合,经剧烈搅拌后在培养皿中进行高温脱模。纳米TiO<sub>2</sub>表面羟基可能与聚合物表面羟基存在相互作用,SEM图像显示纳米TiO<sub>2</sub>在基体内部并未发生强团聚。此外,纳米TiO<sub>2</sub>的加入不仅增强了基体之间的界面黏结力,同时也提升了复合材料的热稳定性、力学以及电磁干扰屏蔽性能。

Chien等<sup>[76]</sup>首先将纳米TiO<sub>2</sub>分散在含有PMMA的丙酮溶液中,机械搅拌均匀后倒入模具中脱模得到表面具有鲨鱼皮肤结构的复合材料。通过比较图10(a)~10(f),可明显发现在UV照射下、添加纳米TiO<sub>2</sub>且表面具有鲨鱼皮肤结构的复合薄膜,其表面只有少数单个细胞存活,细菌覆盖率不超过样品总表面积的1%。

Liu等<sup>[77]</sup>预先采用硅烷偶联剂改性纳米TiO<sub>2</sub>,按照质量比将原料投入双螺旋挤出机熔融压膜后

制备TiO<sub>2</sub>/PVDF-PMMA复合材料。实验表明,硅烷结构使得纳米TiO<sub>2</sub>与聚合物有良好的相容性。改性后TiO<sub>2</sub>在复合膜材料中分布均匀,无明显缺陷。后续测试表明改性后的TiO<sub>2</sub>填料有效提高了复合薄膜的介电常数、击穿强度以及能量储存性能。

Magisetty等<sup>[78]</sup>研究发现微波辐射聚合物基复合材料,入射的微波能量使得聚合物基体内部产生诱导机制,改变其内部分子结构。Hong等<sup>[79]</sup>采用微波辐射溶剂法制备纳米TiO<sub>2</sub>/PVDF复合膜。基于分子动力学模拟发现,TiO<sub>2</sub>粒子的纳米尺寸效应与微波辐射具有协同作用,如图11所示。这种作用使得PVDF中形成以α相为主的结晶四边形,并提高了β相晶体结构含量,同时得到高结晶度的纳米复合膜。

共混法操作简单、生产效率高、成本低等,是目前规模化生产纳米复合材料最常用的方法之一。然而,直接的物理共混往往会出现纳米颗粒分散不均匀、团聚等问题,进而影响复合材料的性能。因此,多数情况下均要先对纳米颗粒进行表面改性。

### 2.2 溶胶-凝胶法

溶胶-凝胶法是指在一定条件下将无机相前驱体和聚合物单体、低聚物甚至是高聚物在液体状态下相互混溶,实现分子级别水平的均匀混合;又或者先将丙烯酸单体与纳米TiO<sub>2</sub>进行混合反应生成纳米TiO<sub>2</sub>和聚合物的溶胶,然后进行干燥形成凝胶。

Colombo等<sup>[80]</sup>采用1-辛基膦酸修饰纳米TiO<sub>2</sub>表面后,将其分散至甲基丙烯酸甲酯(Methyl methacrylate, MMA)中,按比例稀释后将其与丙烯酸前驱体甲基丙烯酸甲酯预聚物(Methyl methacrylate prepolymer, Pr-MMA)进行混合,倒

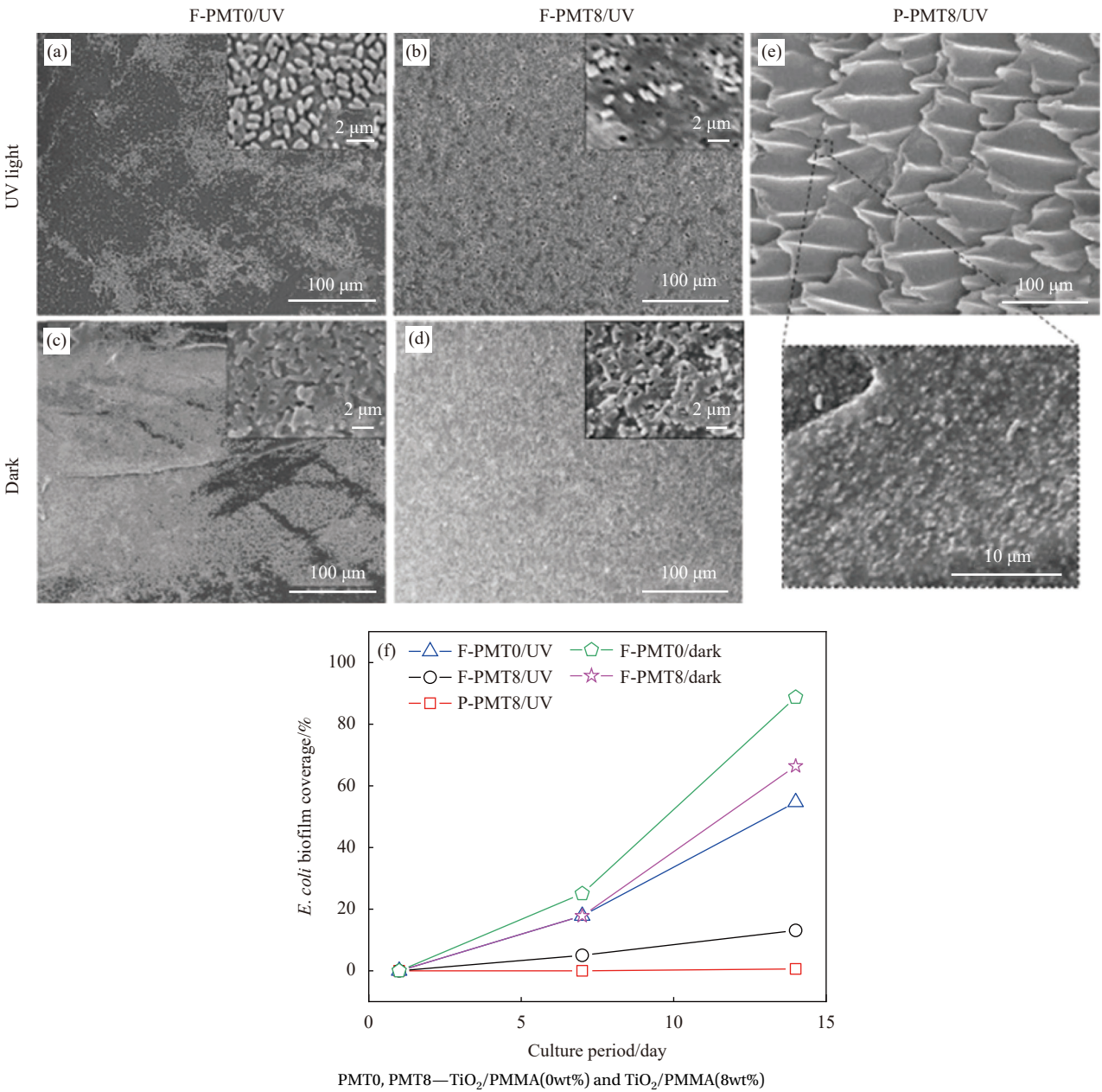


图 10 14 天后在平整 (F) 和鲨鱼皮纹 (P)  $\text{TiO}_2/\text{PMMA}$  生物膜表面形成的大肠杆菌 SEM 图像<sup>[76]</sup>

Fig. 10 SEM images of *E. coli* biofilm formation after 14 days on flat (F) and shark-skin patterned (P)  $\text{TiO}_2/\text{PMMA}$  surfaces<sup>[76]</sup>

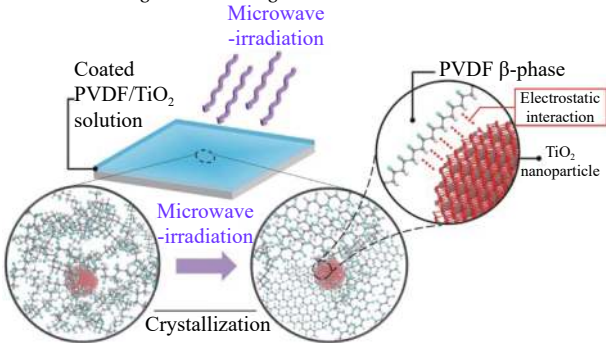


图 11 微波辅助溶剂蒸发制备纳米  $\text{TiO}_2/\text{PVDF}$  复合膜示意图<sup>[79]</sup>

Fig. 11 Schematic of  $\text{TiO}_2/\text{PVDF}$  nanocomposite film fabrication with microwave-assisted solvent evaporation process<sup>[79]</sup>

入铸模中继续进行高温聚合反应，如图 12 所示。由 TEM 图像可看出，在复合材料内部纳米  $\text{TiO}_2$  团簇体 (50~200 nm) 结构较松散，粒子之间存在间隙，未出现强团聚现象，因此制备的板材料透光率较高。

Tekin 等<sup>[81]</sup>则是通过将聚乙烯醇 (Poly(vinyl alcohol), PVA) 或者聚乙二醇 (Poly(ethylene glycol), PEG) 溶于水中形成凝胶后与含 Ti 溶液混合，通过超声、搅拌在纳米  $\text{TiO}_2$  表面均匀包裹一层聚合物，减小其后续团聚程度。通过离心将得到的沉

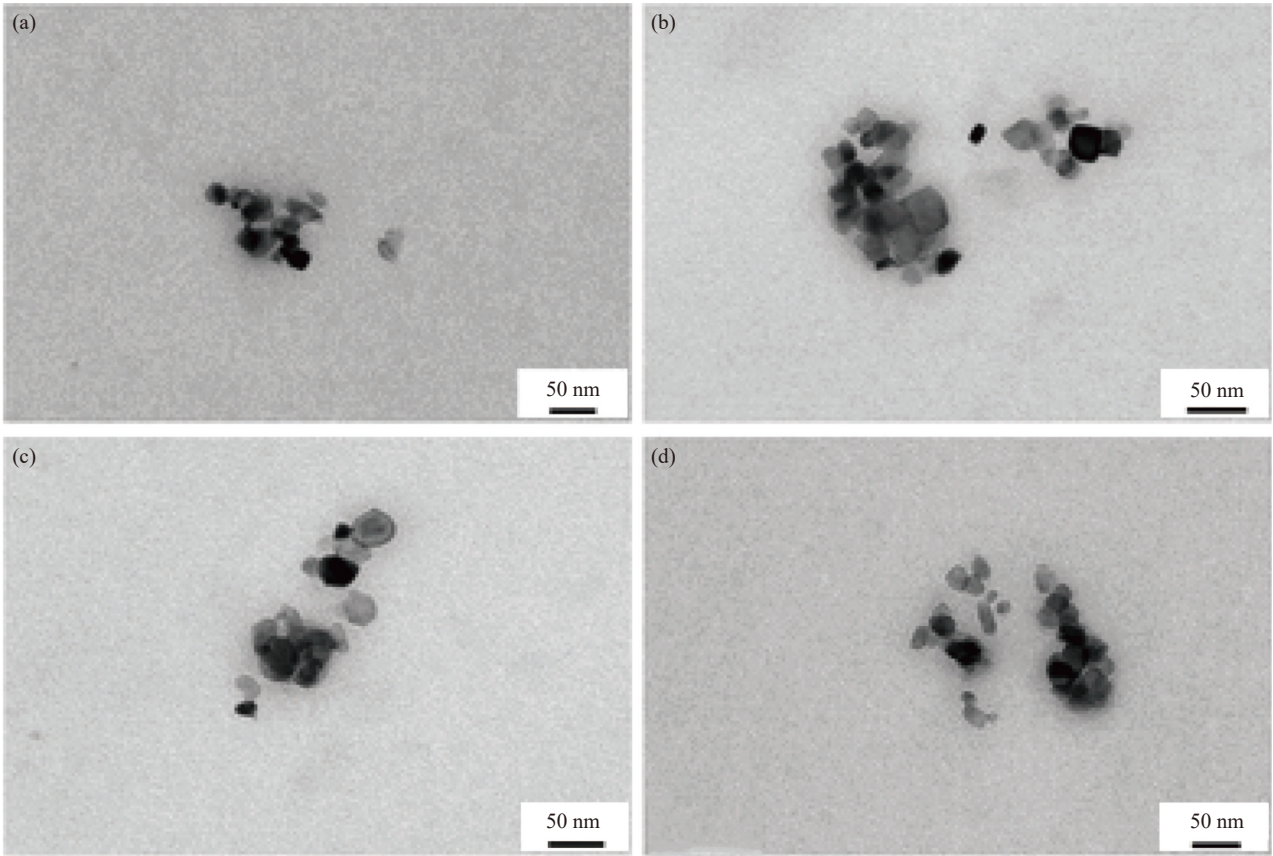


图 12 分散在聚合物基质中的纳米粒子簇的 TEM 图像<sup>[80]</sup>

Fig. 12 TEM images of nanoparticle clusters dispersed in the polymeric matrix<sup>[80]</sup>

淀物在烘箱中干燥即得复合材料  $\text{TiO}_2/\text{PVA}(\text{PEG})$ 。如图 12 所示的分散在聚合物基质中的纳米粒子簇的 TEM 图像，纳米  $\text{TiO}_2$  团聚体均匀地附着在聚合物表面，有利于充分发挥其作用，提升复合材料的光催化活性和抑菌活性 (图 13)。

Li 等<sup>[82]</sup> 先将聚乳酸 (PLA) 分散在二氯甲烷中，然后将  $\text{TiO}_2$  前驱体溶液缓慢加入 PLA 溶液中，搅拌均匀后在高温下干燥成膜。SEM 图像显示仅低含量的纳米  $\text{TiO}_2$  在薄膜内部呈高度分散，但也不同程度地提升了 PLA 的热稳定性及抗菌性能，可将其作为抗菌材料应用于食品包装领域。

综上，溶胶-凝胶法的反应条件温和且纳米  $\text{TiO}_2$  颗粒更容易均匀分散在聚合物基体中，但需要找到纳米颗粒与聚合物均能溶的溶剂中进行反应。另外，在干燥过程由于溶剂或者小分子的应力，材料内部会产生收缩，使得材料易脆裂，很难获得大面积或者较厚的板材料。

2.3 原位聚合法

原位聚合法是先将纳米  $\text{TiO}_2$  和丙烯酸酯单体充分混合，然后加入引发剂发生聚合反应。原位

聚合包括细乳液聚合、本体聚合、原位乳液聚合和自由基聚合等。

Wang 等<sup>[43]</sup> 采用 KH-570 改性纳米  $\text{TiO}_2$  使其均匀分散在混合单体中。通过加入乳化剂、偶氮二异丁腈 (Potassium persulfate, KPS) 等水溶液，引发细乳液聚合制备核壳结构的纳米二氧化钛/聚 (甲基丙烯酸甲酯-丙烯酸丁酯-甲基丙烯酸) ( $\text{TiO}_2/\text{P}(\text{MMA}/\text{BA}/\text{MAA})$ ) 复合乳液。SEM 图像显示乳液成膜后断裂面虽然粗糙，但并没有纳米  $\text{TiO}_2$  团聚体。该纳米  $\text{TiO}_2$  能在保持纳米复合膜高透明度的条件下，增强其热稳定性以及紫外线屏蔽性能 (图 14)。

Maeda 等<sup>[83]</sup> 首先采用磷偶联剂对  $\text{TiO}_2$  粒子进行表面改性，提升其与有机单体之间的相容性。通过用原位聚合在  $\text{TiO}_2$  粒子表面生成一层 PMMA 聚合物，得到  $\text{TiO}_2/\text{PMMA}$  杂化体。该杂化体与甲基丙烯酸甲酯 (MMA) 相容性较高 (图 15)，可以看到随着原位聚合时间的延长， $\text{TiO}_2$  粒子表面 PMMA 聚合物链在增长，使得纳米粒子间的距离增加，进而改善 PMMA 复合材料的透明度。

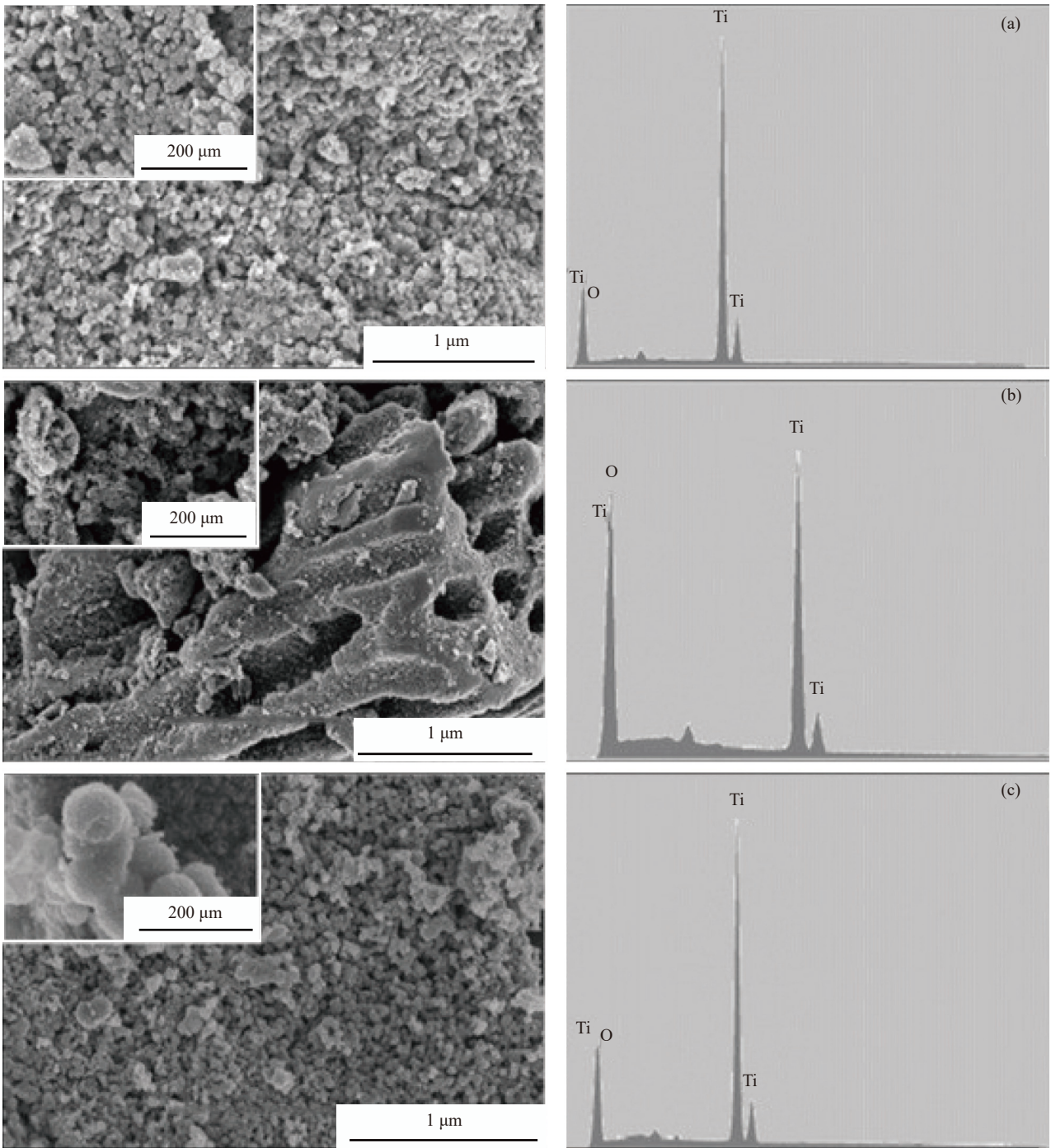


图 13 复合材料的扫描电镜图像和 X 射线能谱图 (EDS) 分析: (a)  $\text{TiO}_2$ ; (b)  $\text{TiO}_2/\text{聚乙 烯 醇}$  ( $\text{TiO}_2/\text{PVA}$ ); (c)  $\text{TiO}_2/\text{聚 乙 二 醇}$  ( $\text{TiO}_2/\text{PEG}$ )<sup>[81]</sup>

Fig. 13 SEM micrographs and X ray energy spectrum (EDS) spectra of composites: (a)  $\text{TiO}_2$ ; (b)  $\text{TiO}_2/\text{Poly(vinyl alcohol)}$  ( $\text{TiO}_2/\text{PVA}$ ); (c)  $\text{TiO}_2/\text{Poly(ethylene glycol)}$  ( $\text{TiO}_2/\text{PEG}$ )<sup>[81]</sup>

Ding 等<sup>[84]</sup> 先将丙烯酰胺与硫酸钛溶于水中，再将其缓慢滴入环己烷、司盘-80 和吐温-80 的混合物中，升温至 40℃ 滴入亚硫酸钠和过硫酸铵引发乳液聚合反应。将乳液进行冷冻干燥后得到球形纳米  $\text{TiO}_2$  复合粉末材料，在有机半导体、自清

洁涂层和电子器件等领域得到广泛应用。

原位聚合法制备的聚合物乳液胶粒半径小、稳定性高，且纳米粒子不会团聚，在乳液中均匀分散。另外，原位本体聚合法也是制备较大面积或者较厚板材料的优选方法。缺点在于不适合制

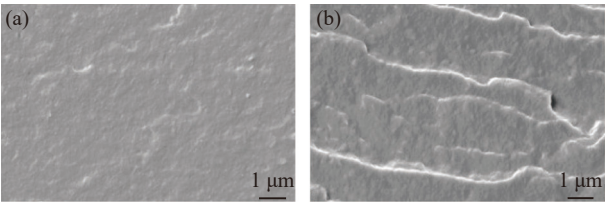


图 14 TiO<sub>2</sub> 纳米复合膜断裂面 SEM 图像: (a) 0wt% 纳米 TiO<sub>2</sub>; (b) 1.5wt% 纳米 TiO<sub>2</sub><sup>[43]</sup>

Fig. 14 SEM micrographs of fracture surface of TiO<sub>2</sub> nanocomposite films: (a) 0wt% Nano-TiO<sub>2</sub>; (b) 1.5wt% Nano-TiO<sub>2</sub><sup>[43]</sup>

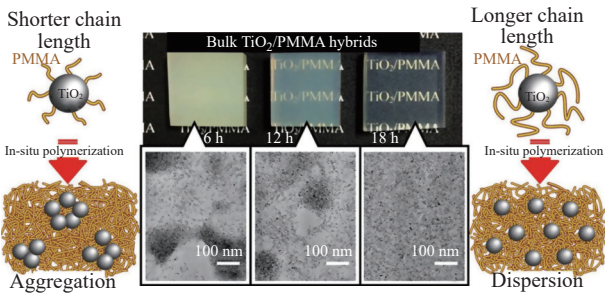


图 15 不同聚合时间下 TiO<sub>2</sub>/PMMA 杂化板外观图和 TEM 图像<sup>[83]</sup>

Fig. 15 Appearance and TEM image of TiO<sub>2</sub>/PMMA hybrid plate at different polymerization times<sup>[83]</sup>

备高浓度含纳米颗粒的聚合物乳液或者板材料。

3 纳米二氧化钛/聚合物复合材料的应用研究进展

纳米 TiO<sub>2</sub>/聚合物复合材料具有优异的力学性能、光学和热学性能等，目前被广泛应用于污染治理、抗紫外线、生物医学等方面。

3.1 污染治理

纳米 TiO<sub>2</sub> 是环境友好型的光催化剂，在光催化分解水、光降解污染物等新能源及环境保护领域有广泛应用前景<sup>[85-86]</sup>。然而，纳米 TiO<sub>2</sub> 本身吸附量较低且只能吸收紫外光等缺点，因此需与其他材料复合来增强其吸附性能与光催化性能<sup>[87]</sup>。例如，壳聚糖 (CS) 分子中的羟基及氨基具有吸附重金属离子的能力。Kamal 等<sup>[88]</sup> 制备新型纳米 TiO<sub>2</sub>/CS 复合材料，在与高表面积纤维素纤维垫复合后呈现出高达 97.51 mg/g 的吸附容量，有效去除废水中的百里酚紫染料，且对大肠杆菌具有极高的抗菌能力。

3.2 光降解和抗老化作用

纳米 TiO<sub>2</sub> 在提高聚合物材料的降解及抗老化性能方面具有重要的工业价值。纯锐钛矿型纳米 TiO<sub>2</sub> 晶体缺陷多、表面氧空位较多，而氧空位是光催化反应的关键。氧空位的存在作为浅陷阱，

可以俘获电子，增加电子空穴的分离时间，促使其具有较强的光催化性。

Zhang 等<sup>[89]</sup> 发现纳米 TiO<sub>2</sub>/共轭聚合物在可见光照射下产生激发电子注入到 TiO<sub>2</sub> 的导带中，导带电子随后迁移到 TiO<sub>2</sub> 表面，与其吸附的 O<sub>2</sub> 和 H<sub>2</sub>O 反应生成 •O<sup>2-</sup> 和 •OH，加快聚合物的老化降解；Shi 等<sup>[90]</sup> 在氧化石墨烯 (GO) 基体表面原位生长合成纳米 TiO<sub>2</sub>@GO 光催化剂。GO 促使纳米粒子表面产生更多 •OH，提高光诱导电子和空穴的分离效率，提高 TiO<sub>2</sub>@GO 的光催化活性；Neves 等<sup>[91]</sup> 采用聚二甲基硅氧烷改性纳米 TiO<sub>2</sub> 增加表面粗糙度的方法，提升其疏水性强度和光催化活性，为实现聚合物的完全降解提供了思路。

然而，金红石型纳米 TiO<sub>2</sub> 结构致密、表面电子空穴复合强度高且化学性能稳定，在吸收紫外线后不发生分解和变色。Xi 等<sup>[92]</sup> 采用金红石型纳米 TiO<sub>2</sub> 与 PMMA 制备复合材料，金红石型 TiO<sub>2</sub> 不易降解聚合物且能够散射进入聚合物内部的紫外线增强隔热效果，或者通过吸收紫外光能量以热或荧光的形式释放，避免高能的紫外光破坏聚合物的分子链，增强材料的稳定性。

3.3 紫外屏蔽

紫外线辐射可加速聚合物迅速老化和光化学降解速度。因此，如何防止紫外线辐射引起聚合物包装和包装产品光降解是一项重要的技术挑战。

纳米 TiO<sub>2</sub> 被认为是高效的紫外线吸收和屏蔽剂，它既能反射与散射紫外线，又能吸收紫外线。Hong 等<sup>[93]</sup> 以疏水性纳米 TiO<sub>2</sub> 为添加剂制备网状聚氨酯微胶囊，不仅增强了聚氨酯复合材料的热稳定性和力学性能，且使其具有光催化和紫外线屏蔽性能，可用于室外建材，如外墙涂料。Mohr 等<sup>[94]</sup> 在不破坏聚乳酸生物膜可降解性条件下添加 TiO<sub>2</sub>，用于需要阻隔紫外线辐射的包装中。Zhang 等<sup>[95]</sup> 通过在聚乳酸 (Polylactic acid, PLA) 中添加聚多巴胺 (Polydopamine, PDA) 改性纳米 TiO<sub>2</sub> 制备具有出色的紫外线屏蔽性能的透明薄膜，其中由于 PDA 包覆在纳米 TiO<sub>2</sub> 减少了其表面的氧空位，从而降低其光催化活性，更好地保持 PLA 基体的稳定性。

3.4 生物医学

纳米 TiO<sub>2</sub> 是公认的生物相容性氧化物。Mo 等<sup>[96]</sup> 采用多羧基共轭聚合物改性纳米 TiO<sub>2</sub> 制备光电化学生物传感器。纳米 TiO<sub>2</sub> 不仅可吸收可见区

波长,减少蛋白质变质,同时提高生物传感器的选择性、稳定性和灵敏度,可用于检测血清中的甲胎蛋白,预防疾病。

同时,纳米  $\text{TiO}_2$  满足组织工程和伤口愈合支架的重要标准,可为细胞黏附和生长提供结构框架,促进宿主创口愈合<sup>[4,97]</sup>。例如,由纳米  $\text{TiO}_2$ /壳聚糖复合材料制备的创面敷料支架比传统的纱布能更好地促进大鼠切开伤口的愈合;又如将纳米  $\text{TiO}_2$ /聚醚酮复合材料制成的人造骨植入生物中,发现成骨细胞更喜欢附着在含纳米  $\text{TiO}_2$  颗粒的部位,从而促进组织再生,加快创口愈合<sup>[98]</sup>。因此,从材料科学和工程角度来看,  $\text{TiO}_2$  与聚合物复合制备新型生物材料是组织工程领域一个新兴前沿。

## 4 结论与展望

纳米  $\text{TiO}_2$  是 21 世纪应用最为广泛的无机材料之一。如今,它的制备技术也已趋近于成熟,可自由调控  $\text{TiO}_2$  粒子的尺寸、晶型、颜色以及形貌。目前,为拓展纳米  $\text{TiO}_2$  应用范围,采用无机或者有机等方法对其表面改性,并将其与多种环保无毒聚合物进行复配,制备多功能新型复合材料,被广泛应用于污染治理、抗紫外线、生物医学等领域。然而,目前面临的问题就是如何将纳米  $\text{TiO}_2$  与聚合物基体复合并保持其与聚合物的优良性能。因此,未来的研究方向主要在以下几个方面:

(1) 纳米  $\text{TiO}_2$  的表面改性技术仍不够完善,各种改性方法均有不足之处,需要继续优化改性工艺条件:探索改性过程的最佳温度、时间、pH 以及反应机制等,提高改性后的纳米  $\text{TiO}_2$  在溶剂中的可再分散性;

(2) 纳米复合材料仍是近来的研究热点之一。因此需选择合适的改性剂,能够在提升纳米  $\text{TiO}_2$  的光催化、光电性能等的同时也能与各类聚合物基体具有较好的相容性,从而赋予聚合物某些优良的性能,扩展其应用领域;

(3) 优化纳米  $\text{TiO}_2$ /聚合物复合材料的制备方法及其过程,也是未来研究的新方向。目前,大多数研究都是采用共混、溶胶凝胶、原位聚合法,但是得到的产品均有不同的缺陷,而且为了避免团聚只能添加较低含量的纳米  $\text{TiO}_2$ ;

(4) 进一步研究不同晶型纳米  $\text{TiO}_2$  对聚合物的影响,并将其适当地应用于不同领域。光降解领域选择光催化性能较高的锐钛矿型,光学以及紫外屏蔽领域则尽量选择光催化活性较差的金红石型。

## 参考文献:

- [1] ALI N, SAID A, ALI F, et al. Development and characterization of functionalized titanium dioxide-reinforced sulfonated copolyimide (SPI/ $\text{TiO}_2$ ) nanocomposite membranes with improved mechanical, thermal, and electrochemical properties [J]. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, 2020, 30(11): 4585-4596.
- [2] MOHANAPRIYA M K, DESHMUKH K, KADLEC J, et al. Dynamic mechanical analysis and broadband electromagnetic interference shielding characteristics of poly (vinyl alcohol)-poly(4-styrenesulfonic acid)-titanium dioxide nanoparticles based tertiary nanocomposites [J]. *Polymer-Plastics Technology and Materials*, 2020, 59(8): 847-863.
- [3] SUN Y C, D'CUNHA J, NAGUIB H E. Microcellular structure assisted phase transformation of polyvinylidene fluoride/titanium dioxide nanocomposites [J]. *Journal of Cellular Plastics*, 2021, 57(4): 545-562.
- [4] SHIRDAR M R, FARAJPOUR N, SHAHBAZIAN-YASSAR R, et al. Nanocomposite materials in orthopedic applications[J]. *Frontiers of Chemical Science and Engineering*, 2019, 13(1): 1-13.
- [5] LI M, HONG Y, YU H, et al. A novel high solar reflective coating based on potassium silicate for track slab in high-speed railway[J]. *Construction and Building Materials*, 2019, 225: 900-908.
- [6] ZHOU H, SUN S, DING H. Surface organic modification of  $\text{TiO}_2$  powder and relevant characterization [J]. *Advances in Materials Science and Engineering*, 2017, 2017: 9562612.
- [7] HE X L, PU Y, WANG J X, et al. Surface engineering of titanium dioxide nanoparticles for silicone-based transparent hybrid films with ultrahigh refractive indexes[J]. *Langmuir*, 2021, 37(8): 2707-2713.
- [8] YU M Z, WU L N, MIAO J N, et al. Titanium dioxide and polypyrrole molecularly imprinted polymer nanocomposites based electrochemical sensor for highly selective detection of p-nonylphenol[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2019, 1080: 84-94.
- [9] LIANG F, FAN Y J, KUANG S Y, et al. Layer-by-layer assembly of nanofiber/nanoparticle artificial skin for strain-insensitive UV shielding and visualized UV detection[J]. *Advanced Materials Technologies*, 2020, 5(4): 1900976.
- [10] JEON J P, KWEON D H, JANG B J, et al. Enhancing the photocatalytic activity of  $\text{TiO}_2$  catalysts[J]. *Advanced Sustainable Systems*, 2020, 4(12): 2000197.
- [11] ANDRONIC L, ENESCA A. Black  $\text{TiO}_2$  synthesis by chemical reduction methods for photocatalysis applications [J]. *Frontiers in Chemistry*, 2020, 8: 565489.
- [12] WU S, HU H, LIN Y, et al. Visible light photocatalytic degradation of tetracycline over  $\text{TiO}_2$ [J]. *Chemical Engi-*

- neering Journal, 2020, 382: 122842.
- [13] BUGAKOVA D, SLABOV V, SERGEEVA E, et al. Comprehensive characterization of TiO<sub>2</sub> inks and their application for inkjet printing of microstructures[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2020, 586: 124146.
  - [14] WANG C L, YAN K, LUO X, et al. Preparation of polyurethane acrylate-based titanium dioxide pigment and its use in blue light-curable ink [J]. Coloration Technology, 2021, 137(4): 348-360.
  - [15] POURHASHEM S, DUAN J, GUAN F, et al. New effects of TiO<sub>2</sub> nanotube/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> hybrids on the corrosion protection performance of epoxy coatings [J]. Journal of Molecular Liquids, 2020, 317: 114214.
  - [16] GONZALEZ-CALDERON J A, PÉREZ-PÉREZ C, PÉREZ RODRÍGUEZ R Y, et al. Silanization of di-n-octyldichlorosilane as a route to improve the integration of titanium dioxide in polypropylene [J]. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2019, 138(2): 1069-1079.
  - [17] RAEISI M, KAZEROUNI Y, MOHAMMADI A, et al. Superhydrophobic cotton fabrics coated by chitosan and titanium dioxide nanoparticles with enhanced antibacterial and UV-protecting properties [J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2021, 171: 158-165.
  - [18] CAO C, WANG Y, ZHENG S, et al. Poly (butylene adipate-co-terephthalate)/titanium dioxide/silver composite biofilms for food packaging application [J]. LWT, 2020, 132: 109874.
  - [19] TREEKAMOL Y, SCHIEDA M, HERRMANN-GEPPERT I, et al. Optimized photoactive coatings prepared with functionalized TiO<sub>2</sub> [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2019, 44(60): 31800-31807.
  - [20] PURCAR V, RADITOIU V, DUMITRU A, et al. Antireflective coating based on TiO<sub>2</sub> nanoparticles modified with coupling agents via acid-catalyzed sol-gel method [J]. Applied Surface Science, 2019, 487: 819-824.
  - [21] CHEN X D, WANG Z, LIAO Z F, et al. Roles of anatase and rutile TiO<sub>2</sub> nanoparticles in photooxidation of polyurethane [J]. Polymer Testing, 2007, 26(2): 202-208.
  - [22] CHEN P Q, WEI B Z, ZHU X, et al. Fabrication and characterization of highly hydrophobic rutile TiO<sub>2</sub>-based coatings for self-cleaning [J]. Ceramics International, 2019, 45(5): 6111-6118.
  - [23] CAZAN C, ENESCA A, ANDRONIC L. Synergic effect of TiO<sub>2</sub> filler on the mechanical properties of polymer nanocomposites [J]. Polymers, 2021, 13(12): 2017.
  - [24] LIU Y, YANG T, ZHANG B, et al. Structural insight in the interfacial effect in ferroelectric polymer nanocomposites [J]. Advanced Materials, 2020, 32(49): 2005431.
  - [25] FENG M N, HUANG Y M, CHENG T, et al. Synergistic effect of graphene oxide and carbon nanotubes on sulfonated poly(arylene ether nitrile)-based proton conducting membranes [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2017, 42(12): 8224-8232.
  - [26] ALI N, ALI F, SAEED S, et al. Structural characteristics and electrochemical properties of sulfonated polyimide clay-based composite fabricated by a solution casting method [J]. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 2019, 30(21): 19164-19172.
  - [27] NGUYEN T C, NGUYEN T D, VU D T, et al. Modification of titanium dioxide nanoparticles with 3-(trimethoxysilyl)propyl methacrylate silane coupling agent [J]. Journal of Chemistry, 2020, 2020: 1381407.
  - [28] VASUDEVAN S, FULLERTON-SHIREY S K. Effect of nanoparticle shape on the electrical and thermal properties of solid polymer electrolytes [J]. Journal of Physical Chemistry C, 2019, 123(17): 10720-10726.
  - [29] THOMASON J. A review of the analysis and characterisation of polymeric glass fibre sizings [J]. Polymer Testing, 2020, 85: 106421.
  - [30] ZINDANI D, KUMAR K. An insight into additive manufacturing of fiber reinforced polymer composite [J]. International Journal of Lightweight Materials and Manufacture, 2019, 2(4): 267-278.
  - [31] DEMIRCI S, SUNOL A K, SAHINER N. Catalytic activity of amine functionalized titanium dioxide nanoparticles in methanolysis of sodium borohydride for hydrogen generation [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2020, 261: 118242.
  - [32] RAHIMI N, PAX R A, GRAY E M. Review of functional titanium oxides. I: TiO<sub>2</sub> and its modifications [J]. Progress in Solid State Chemistry, 2016, 44(3): 86-105.
  - [33] MARCHAND R, BROHAN L, TOURNOUX M. TiO<sub>2</sub>(B) a new form of titanium dioxide and the potassium octatitanate K<sub>2</sub>Ti<sub>8</sub>O<sub>17</sub>[J]. Materials Research Bulletin, 1980, 15(8): 1129-1133.
  - [34] WANG Z M, WANG K, PENG X Y, et al. Comparative study of ultraviolet light and visible light on the photo-assisted conductivity and gas sensing property of TiO<sub>2</sub> [J]. Sensors and Actuators B-Chemical, 2017, 248: 724-732.
  - [35] TAO J J, MA H P, YUAN K P, et al. Modification of 1D TiO<sub>2</sub> nanowires with gaoxny by atomic layer deposition for TiO<sub>2</sub>@GaO<sub>x</sub>N<sub>y</sub> core-shell nanowires with enhanced photoelectrochemical performance [J]. Nanoscale, 2020, 12(13): 7159-7173.
  - [36] LI N, XU Z, ZHENG S, et al. Superamphiphilic TiO<sub>2</sub> composite surface for protein antifouling [J]. Advanced Materials, 2021, 33(25): 2003559.

- [37] WANG L, JIANG X, WANG C, et al. Titanium dioxide grafted with silane coupling agents and its use in blue light curing ink [J]. *Coloration Technology*, 2019, 136(1): 15-22.
- [38] RAHIMINEZHAD-SOLTANI M, SABERYAN K, SIMCHI A. New insight into reaction mechanisms of  $\text{TiCl}_4$  for the synthesis of  $\text{TiO}_2$  nanoparticles in  $\text{H}_2\text{O}$ -assisted atmospheric-pressure CVS process [J]. *Materials Science and Engineering: B*, 2021, 264: 114958.
- [39] REN L, LI Y, HOU J, et al. Fabrication and cavity-size-dependent photocatalytic property of  $\text{TiO}_2$  hollow nanoparticles with tunable cavity size [J]. *Materials Research Bulletin*, 2020, 126: 110744.
- [40] FARHADIAN AZIZI K, BAGHERI-MOHAGHEGHI M M. The effect of solution flow rate and substrate temperature on structural and optical properties of  $\text{TiO}_2$  films deposited by spray pyrolysis technique [J]. *Thin Solid Films*, 2017, 621: 98-101.
- [41] ZHANG Q, LI C. High temperature stable anatase phase titanium dioxide films synthesized by mist chemical vapor deposition [J]. *Nanomaterials*, 2020, 10(5): 911.
- [42] RAHIMINEZHAD-SOLTANI M, SABERYAN K, SIMCHI A, et al. New approaches in lowering the gas-phase synthesis temperature of  $\text{TiO}_2$  nanoparticles by  $\text{H}_2\text{O}$ -assisted atmospheric pressure cvs process [J]. *Journal of Materials Research and Technology*, 2019, 8(3): 3024-3035.
- [43] WANG C, SHENG X, XIE D, et al. High-performance  $\text{TiO}_2$ /polyacrylate nanocomposites with enhanced thermal and excellent UV-shielding properties [J]. *Progress in Organic Coatings*, 2016, 101: 597-603.
- [44] KOTSOKECHAGIA T, CELLESI F, THOMAS A, et al. Preparation of ligand-free  $\text{TiO}_2$  (anatase) nanoparticles through a nonaqueous process and their surface functionalization [J]. *Langmuir*, 2008, 24(13): 6988-6997.
- [45] SUNG S D, OJHA D P, YOU J S, et al. 50 nm Sized spherical  $\text{TiO}_2$  nanocrystals for highly efficient mesoscopic perovskite solar cells [J]. *Nanoscale*, 2015, 7(19): 8898-8906.
- [46] XIAO Y, WANG C, KONDAMAREDDY K K, et al. Efficient electron transport scaffold made up of submicron  $\text{TiO}_2$  spheres for high-performance hole-transport material free perovskite solar cells [J]. *ACS Applied Energy Materials*, 2018, 1(10): 5453-5462.
- [47] BI X, DU G, SUN D, et al. Room-temperature synthesis of yellow  $\text{TiO}_2$  nanoparticles with enhanced photocatalytic properties [J]. *Applied Surface Science*, 2020, 511: 145617.
- [48] KHAN S, PARK B I, HAN J S, et al. Flame synthesized  $\text{Y}_2\text{O}_3\text{:Tb}^{3+}\text{-Yb}^{3+}$  phosphors as spectral convertors for solar cells [J]. *Research on Chemical Intermediates*, 2018, 44(8): 4619-4632.
- [49] KHAN S, YAIRI T. A review on the application of deep learning in system health management [J]. *Mechanical Systems and Signal Processing*, 2018, 107: 241-265.
- [50] AGUSTIN A R, TAMURA K. Surface modification of  $\text{TiO}_2$  nanoparticles with terephthalic acid in supercritical carbon dioxide [J]. *Journal of Supercritical Fluids*, 2021, 174: 9.
- [51] KONG L, LI Z C, HUANG S Q, et al. Boosting photocatalytic performance and stability of  $\text{CuInS}_2/\text{ZnS-TiO}_2$  heterostructures via sol-gel processed integrate amorphous titania gel [J]. *Applied Catalysis B-Environmental*, 2017, 204: 403-410.
- [52] SEOK T J, LIU Y H, JUNG H J, et al. Field-effect device using quasi-two-dimensional electron gas in mass-producible atomic-layer-deposited  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$  ultrathin (<10 nm) film heterostructures [J]. *ACS Nano*, 2018, 12(10): 10403-10409.
- [53] LIU F, LIU G.  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  composite nanoparticles containing hindered amine light stabilizers encapsulated by MMA-PMPM copolymers [J]. *Iranian Polymer Journal*, 2017, 26(10): 785-795.
- [54] HAN N, KIM M G, KIM S W, et al. Enhanced near-infrared shielding and light scattering using surface-roughened hybrid hollow microparticles synthesized with polymer and  $\text{TiO}_2\text{@Al(OH)}_3$  for cosmetic applications [J]. *Particle & Particle Systems Characterization*, 2018, 35(6): 1800057.
- [55] LIN Y M, JIANG Z Y, ZHU C Y, et al. The electronic structure, optical absorption and photocatalytic water splitting of (Fe plus Ni)-codoped  $\text{TiO}_2$ : A DFT + U study [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2017, 42(8): 4966-4976.
- [56] KLAISRI R, PREECHAWAN V, THAMMACHAI N, et al. Photocatalytic activity of nitrogen and silica doping on  $\text{TiO}_2$  nanocatalyst and grafted onto pmma film [J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2018, 211: 420-427.
- [57] DHANDOLE L K, MAHADIK M A, KIM S G, et al. Boosting photocatalytic performance of inactive rutile  $\text{TiO}_2$  nanorods under solar light irradiation: Synergistic effect of acid treatment and metal oxide co-catalysts [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, 9(28): 23602-23613.
- [58] LI Z J, QU Y, HU K, et al. Improved photoelectrocatalytic activities of biocl with high stability for water oxidation and mo degradation by coupling RGO and modifying phosphate groups to prolong carrier lifetime [J]. *Applied Catalysis B-Environmental*, 2017, 203: 355-362.
- [59] GOUDA M H, GOUVEIA W, ELESSAWY N A, et al. Simple design of pva-based blend doped with  $\text{SO}_4(\text{PO}_4)$ -functionalised  $\text{TiO}_2$  as an effective membrane for direct borohydride fuel cells [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2020, 45(30): 15226-15238.
- [60] AZIZ T, ULLAH A, FAN H, et al. Recent progress in silane coupling agent with its emerging applications [J]. *Journal*

- of Polymers and the Environment, 2021, 29(11): 3427-3443.
- [61] ZHONG H, HU Y, WANG Y H, et al.  $\text{TiO}_2$ /silane coupling agent composed two layers structure: A novel stability super-hydrophilic self-cleaning coating applied in PV panels [J]. Applied Energy, 2017, 204: 932-938.
- [62] XIE J, PAN X B, WANG M Y, et al. The role of surface modification for  $\text{TiO}_2$  nanoparticles in cancer cells [J]. Colloids and Surfaces B-Biointerfaces, 2016, 143: 148-155.
- [63] HUANG C, HUANG Z X, LV X S, et al. Surface modification of hollow glass microsphere with different coupling agents for potential applications in phenolic syntactic foams [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2017, 134(4): 14.
- [64] SILVEIRA-HORNUNG P, ÁVILA S, APEA-BAH F B, et al. Sustainable use of ilex paraguariensis waste in improving biodegradable corn starch films' mechanical, thermal and bioactive properties [J]. Journal of Polymers and the Environment, 2020, 28(6): 1696-1709.
- [65] KHATTAK N S, AHMAD A S, SHAH L A, et al. Thermal and rheological study of nanocomposites, reinforced with Biphasic ceramic nanoparticles [J]. Zeitschrift Für Physikalische Chemie, 2019, 233(9): 1233-1246.
- [66] AHMED N, FAN H, DUBOIS P, et al. Nano-engineering and micromolecular science of polysilsesquioxane materials and their emerging applications [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2019, 7(38): 21577-21604.
- [67] ZHENG W, TANG C, XIE J, et al. Micro-scale effects of nano- $\text{SiO}_2$  modification with silane coupling agents on the cellulose/nano- $\text{SiO}_2$  interface [J]. Nanotechnology, 2019, 30(44): 445701.
- [68] NAKAMURA T, TABUCHI H, HIRAI T, et al. Effects of silane coupling agent hydrophobicity and loading method on water absorption and mechanical strength of silica particle-filled epoxy resin [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2020, 137(17): 48615.
- [69] QING Y Q, YANG C N, YU N N, et al. Superhydrophobic  $\text{TiO}_2$ /polyvinylidene fluoride composite surface with reversible wettability switching and corrosion resistance [J]. Chemical Engineering Journal, 2016, 290: 37-44.
- [70] YANG D, RUAN M N, HUANG S, et al. Improved electromechanical properties of nbr dielectric composites by poly(dopamine) and silane surface functionalized  $\text{TiO}_2$  nanoparticles [J]. Journal of Materials Chemistry C, 2016, 4(33): 7724-7734.
- [71] SHI Y, ZHANG Q, LIU Y, et al. Preparation of amphiphilic  $\text{TiO}_2$  janus particles with highly enhanced photocatalytic activity [J]. Chinese Journal of Catalysis, 2019, 40(5): 786-794.
- [72] ROY K, SIKDAR D, MANDAL S K, et al. Surface modification of nano titanium dioxide ( $\text{TiO}_2$ ) by cationic surfactants and investigation of its effect on the properties of natural rubber (NR) nanocomposites [J]. Rubber Chemistry and Technology, 2020, 93(2): 346-359.
- [73] BEHNAJADY M A, ESKANDARLOO H, MODIRSHAHLA N, et al. Investigation of the effect of sol-gel synthesis variables on structural and photocatalytic properties of  $\text{TiO}_2$  nanoparticles [J]. Desalination, 2011, 278(1/3): 10-17.
- [74] RONG M Z, ZHANG M Q, ZHENG Y X, et al. Structure-property relationships of irradiation grafted nano-inorganic particle filled polypropylene composites [J]. Polymer, 2001, 42(1): 167-183.
- [75] TRAN M L, FU C C, CHIANG L Y, et al. Immobilization of  $\text{TiO}_2$  and  $\text{TiO}_2$ -GO hybrids onto the surface of acrylic acid-grafted polymeric membranes for pollutant removal: Analysis of photocatalytic activity [J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2020, 8(5): 104422.
- [76] CHIEN H W, CHEN X Y, TSAI W P. Poly(methyl methacrylate)/titanium dioxide ( $\text{PMMA}/\text{TiO}_2$ ) nanocomposite with shark-skin structure for preventing biofilm formation [J]. Materials Letters, 2021, 285: 129098.
- [77] LIU Y, GAO J, YAO R, et al. Enhanced energy storage performance in a PVDF/PMMA/ $\text{TiO}_2$  blending nanodielectric material [J]. Materials Chemistry and Physics, 2020, 250: 123155.
- [78] MAGISETTY R, SHUKLA A, KANDASUBRAMANIAN B. Magnetodielectric microwave radiation absorbent materials and their polymer composites [J]. Journal of Electronic Materials, 2018, 47(11): 6335-6365.
- [79] HONG H, SONG S A, KIM S S. Phase transformation of poly(vinylidene fluoride)/ $\text{TiO}_2$  nanocomposite film prepared by microwave-assisted solvent evaporation: An experimental and molecular dynamics study [J]. Composites Science and Technology, 2020, 199: 108375.
- [80] COLOMBO A, TASSONE F, SANTOLINI F, et al. Nanoparticle-doped large area PMMA plates with controlled optical diffusion [J]. Journal of Materials Chemistry C, 2013, 1(16): 2927-2934.
- [81] TEKIN D, BIRHAN D, KIZILTAS H. Thermal, photocatalytic, and antibacterial properties of calcinated nano- $\text{TiO}_2$ /polymer composites [J]. Materials Chemistry and Physics, 2020, 251: 123067.
- [82] LI S, CHEN G, QIANG S, et al. Synthesis and evaluation of highly dispersible and efficient photocatalytic  $\text{TiO}_2$ /polylactic acid nanocomposite films via sol-gel and casting processes [J]. International Journal of Food Microbiology, 2020, 331: 108763.
- [83] MAEDA S, FUJITA M, IDOTA N, et al. Preparation of transparent bulk  $\text{TiO}_2$ /PMMA hybrids with improved refractive indices via an in situ polymerization process using  $\text{TiO}_2$

- nanoparticles bearing pmma chains grown by surface-initiated atom transfer radical polymerization [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2016, 8(50): 34762-34769.
- [84] DING T, WU J, CHEN Z, et al. Synthesis of hierarchically mesoporous TiO<sub>2</sub> spheres via a emulsion polymerization route for superior lithium-ion batteries[J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2018, 818: 1-9.
- [85] DONG C C, JI J H, YANG Z, et al. Research progress of photocatalysis based on highly dispersed titanium in mesoporous SiO<sub>2</sub> [J]. *Chinese Chemical Letters*, 2019, 30(4): 853-862.
- [86] LIKODIMOS V. Photonic crystal-assisted visible light activated TiO<sub>2</sub> photocatalysis [J]. *Applied Catalysis B-Environmental*, 2018, 230: 269-303.
- [87] 潘素素, 郑智阳, 惠俊杰, 等. 纳米二氧化钛-聚合物复合材料去除无机/有机污染物的研究进展 [J]. *湿法冶金*, 2019, 38(1): 1-6. PAN Susu, ZHENG Zhiyang, HUI Junjie, et al. Research progress in the removal of inorganic/organic pollutants by nano-TiO<sub>2</sub>/polymer composites[J]. *Hydrometallurgy*, 2019, 38(1): 1-6(in Chinese).
- [88] KAMAL T, ANWAR Y, KHAN S B, et al. Dye adsorption and bactericidal properties of TiO<sub>2</sub>/chitosan coating layer [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2016, 148: 153-160.
- [89] ZHANG J, CAO S, XU S, et al. Study on stability of poly(3-hexylthiophene)/titanium dioxide composites as a visible light photocatalyst [J]. *Applied Surface Science*, 2015, 349: 650-656.
- [90] SHI Y, YU Z, LI Z, et al. In-situ synthesis of TiO<sub>2</sub>@GO nanosheets for polymers degradation in a natural environment[J]. *Polymers*, 2021, 13(13): 2158.
- [91] NEVES J C, MOHALLEM N D S, VIANA M M. Polydimethylsiloxanes-modified TiO<sub>2</sub> coatings: The role of structural, morphological and optical characteristics in a self-cleaning surface [J]. *Ceramics International*, 2020, 46(8): 11606-11616.
- [92] XI Y, QI Y, MAO Z, et al. Surface hydrophobic modification of TiO<sub>2</sub> and its application to preparing PMMA/TiO<sub>2</sub> composite cool material with improved hydrophobicity and anti-icing property [J]. *Construction and Building Materials*, 2021, 266: 120916.
- [93] HONG W, WANG R, LI N, et al. Facile preparation and excellent ultraviolet shielding application of polyurethane-TiO<sub>2</sub> composite microcapsules [J]. *Particle & Particle Systems Characterization*, 2021, 38(1): 2000265.
- [94] MOHR L C, CAPELEZZO A P, BARETTA C R D M, et al. Titanium dioxide nanoparticles applied as ultraviolet radiation blocker in the polylactic acid biodegradable polymer [J]. *Polymer Testing*, 2019, 77: 105867.
- [95] ZHANG Z, WANG Y, LI T, et al. High-performance polylactic acid materials enabled by TiO<sub>2</sub>-polydopamine hybrid nanoparticles [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2021, 60(10): 3999-4008.
- [96] MO X, WANG Y, XIAO Q, et al. Conjugated polymer sensitized hyperbranched titanium dioxide based photoelectrochemical biosensor for detecting AFP in serum [J]. *Surfaces and Interfaces*, 2021, 24: 101103.
- [97] GHOSAL K, AGATEMOR C, SPITALSKY Z, et al. Electrospinning tissue engineering and wound dressing scaffolds from polymer-titanium dioxide nanocomposites [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 358: 1262-1278.
- [98] XIAN P, CHEN Y, GAO S, et al. Polydopamine (PDA) mediated nanogranular-structured titanium dioxide (TiO<sub>2</sub>) coating on polyetheretherketone (PEEK) for oral and maxillofacial implants application [J]. *Surface and Coatings Technology*, 2020, 401: 126282.