

负载纳米二氧化钛光催化织物的制备及其性能研究

MEMON Hafeezullah, 王宁宁, 王珏, 冯旭煌, 祝成炎

(浙江理工大学“纺织纤维材料与加工技术”国家地方联合工程实验室, 杭州 310018)

摘要:以正硅酸乙酯为前驱体,无水乙醇为溶剂,硝酸为催化剂,与 TiO_2 纳米颗粒按照一定的比例制备 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 复合整理液,通过浸渍法将纳米 TiO_2 负载于家用涤棉混纺织物上,并利用自制设备研究其光催化甲醛降解以及自清洁性能,并对比负载前后织物的白度、硬挺度和断裂强力等各项性能指标。结果表明:在紫外灯的照射下,负载纳米 TiO_2 涤棉织物具有良好的光催化性能,可有效降解甲醛以及织物上的红葡萄酒和辣椒油等污染物;织物白度、硬挺度、断裂强力均略有下降,但总体上仍满足应用需求。

关键词:纳米 TiO_2 ;光催化;涤棉混纺织物;甲醛降解;自清洁

中图分类号:TS156 **文献标志码:**A **文章编号:**1673-3851(2016)01-0017-05 **引用页码:**010103

0 引言

纺织品功能化是纺织领域近年来的研究热点,通过引入功能性的有机或无机纳米结构材料赋予纤维或者纺织品一定的功能性,尤其在甲醛降解、自清洁、抗菌等性能方面的研究近年来发展迅速^[1]。在众多功能性添加剂中,一种光催化剂能在光参与下,与其表面吸附物之间发生光反应和氧化还原反应,成为纺织品功能化研究中较有前景的材料^[2]。

TiO_2 属于金属钛的一种氧化物,因为对生物无毒、化学性能稳定、光催化活性高、吸附降解有害物质效能高,同时降解产物不造成二次污染而成为最具应用潜力的光催化剂之一^[3],也是应用于纺织品功能化的最常用材料之一。

目前对于纳米 TiO_2 应用于制备功能性纺织品的研究主要集中在自清洁性能、挥发性有机化合物的吸附性能、治理水污染、抗菌以及抗紫外线性。Meilert等^[4]将纳米二氧化钛颗粒涂敷于棉织物上制备自清洁织物,棉织物表面先用功能性的官能团作为化学间隔物,后通过浸渍法将二氧化钛负载于织物表面,研究表明该织物能在一定条件下能有效

降解红酒、咖啡等污染物。王振华等^[5]报道了以低温原位二次合成法制备的空气净化功能织物,以正硅酸乙酯为前驱体,在织物表面形成 SiO_2 溶胶以保护织物,后通过溶胶-凝胶法制备 TiO_2 溶胶,将预处理的织物浸没于 TiO_2 溶胶中,制备的织物具有良好的甲醛降解功能。Han等^[6]将 TiO_2 颗粒通过水热法沉积于聚丙烯织物表面,实验证实该织物在紫外和可见光的照射下对于甲基橙染料具有良好的降解作用。

本实验通过制备 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 复合整理液并利用浸渍法将 TiO_2 纳米颗粒负载于织物表面,并对其甲醛降解、自清洁及其他性能进行表征。

1 实验部分

1.1 实验原料

织物:涤棉混纺机织物,其规格为T/C65/35,经密280根/10cm,纬密130根/10cm,杭州华辰植绒股份有限公司提供。

试剂:正硅酸乙酯(分析纯AR)、无水乙醇(分析纯AR)、硝酸(分析纯AR),杭州高晶精细化工有限公司提供;纳米 TiO_2 粉末(锐钛矿型,平均粒

收稿日期:2015-09-17

基金项目:浙江理工大学材料与纺织学院科研创新项目(2015xsky42)

作者简介:MEMON Hafeezullah(1989-),男,巴基斯坦人,硕士研究生,主要从事功能性纺织品方面的研究。

通信作者:祝成炎,E-mail:cyzhu@zstu.edu.cn

径 25 nm,阿拉丁化学试剂(上海)有限公司提供)。

1.2 纳米二氧化钛整理液的制备

20 mL 正硅酸乙酯与 20 mL 无水乙醇在室温下混合,磁力搅拌 10 min,使其充分混合成均相溶液 A。0.3 mL 硝酸和 10 mL 蒸馏水的混合搅拌配成溶液 B。在磁力搅拌器强烈搅拌的溶液 A 中用分液漏斗缓慢滴加溶液 B,滴加完毕后将混合物升温到 50 °C 搅拌 60 min,冷却即得到 SiO₂ 溶胶。在室温阴暗处陈化 24 h,再添加 3.6 g TiO₂,磁力搅拌 30 min,制成乳白色、稳定的 TiO₂/SiO₂ 复合整理液。

反应过程主要包括正硅酸乙酯水解、脱水和脱醇聚合反应,形成长链的向三维空间扩展的网络结构多聚物。添加 TiO₂ 粉体于二氧化硅溶胶中可能不仅发生物理反应,而且是一种化学键的结合^[7]。其过程包括先是 TiO₂ 表面的羟基快速吸附硅溶胶形成 Ti—O—Si 键,TiO₂ 通过 Ti—O—Si 键部分联结在细微 SiO₂ 表面^[8],有利于 TiO₂ 的分散,并使 TiO₂ 陷入三维网络孔隙中,但仍保留二氧化钛强的催化活性,这个将在降解甲醛的过程中得到证明。

1.3 负载二氧化钛光催化织物的制备

织物预处理:将织物使用蒸馏水超声波洗涤 20 min,然后放入 80 °C 真空干燥箱中烘干,去除织物表面的杂质。

浸渍法:将经预处理后的织物浸入制备好的 TiO₂ 复合整理液中 30 min,缓慢提拉织物,使用蒸馏水冲洗后,放入真空干燥箱在 100 °C 下烘干 60 min,冷却至室温。

1.4 负载纳米 TiO₂ 织物性能测试

1.4.1 织物表面测试

采用扫描电镜(JSM-5610LV, JEOL Ltd.)对负载纳米 TiO₂ 织物进行表面形态的测定和表征,以观察 TiO₂ 在纤维表面的微观形貌、晶粒的大小以及分布、团聚情况等。采用 X 射线能谱仪(INCA-6587, Oxford Instrument)分析织物表面粒子成分。采用 X 射线衍射仪(Nicolet 5700, Nexus Series)定性分析织物表面的物相组成。

1.4.2 织物光催化甲醛降解性能测试

测试织物的气态甲醛降解性能目前还没有国家标准,因为甲醛容易挥发且有毒,实验需在通风的环境下进行,要求实验装置有良好的密闭性,并且能够接受紫外光的照射。选择两只规格相同的有机玻璃干燥器作为反应装置,有机玻璃不会与甲醛气体反应,且透光性好。配制一定浓度甲醛溶液 100 mL

于表面皿中,放置在干燥器底部,用于模拟甲醛环境,中间放陶瓷透气板。在培养皿中放 100 mL 蒸馏水作为待测液,用橡皮筋将织物紧扣在培养皿上层。盖上磨口玻璃盖,在整个装置顶部放置 48 W (波长为 365 nm)的紫外光灯。实验装置示意如图 1 所示。

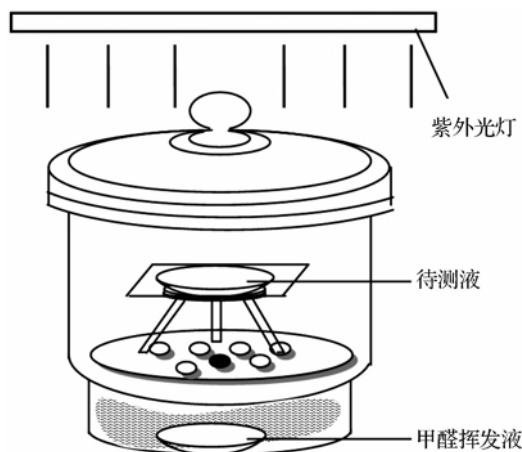


图1 甲醛吸附实验装置示意

将织物紧贴于培养皿上,置于干燥器上层,干燥器下层放置添加甲醛溶液的蒸发皿,合上盖子,打开紫外光灯。经过一定的时间后,采用乙酰丙酮分光光度法测定待测液中甲醛含量。通过甲醛降解率表征织物光催化甲醛降解性能。甲醛降解率用下式计算得到:

$$M = \frac{C_0 - C}{C_0} \times 100\% \quad (1)$$

式中: M —甲醛降解率; C_0 —放置原布后待测液的吸光度; C —放置整理织物后待测液的吸光度。

1.4.3 织物自清洁性能测试

日常生活中,纺织品不可避免会沾染污渍,为验证纳米 TiO₂ 是否赋予织物一定的自清洁性能,在负载后的织物上滴加红葡萄酒、辣椒油作为目标降解物,并在紫外光灯下照射 4 h。

1.4.4 织物其他性能测试

为了对比负载 TiO₂ 前后织物的其他性能,故对其白度、硬挺度和拉伸断裂强力进行了测试。

按照 GB/T 17644—2008《纺织纤维白度色度试验方法》中的方法计算织物白度;按照 GB/T 18318—2001《纺织品 织物弯曲长度的测定》的方法测试织物表面硬挺度;按照 GB/T 3923.1—1997《纺织品 织物拉伸性能 第1部分:断裂强力和断裂伸长率的测定 条样法》中的方法测定织物断裂强力和断裂伸长率。

2 结果与讨论

2.1 负载纳米 TiO_2 织物表面微观形貌分析

采用扫描电镜对整理前后涤纶织物进行表面形态观测的结果见图 2。由图 2 可知,整理前纤维表面光滑,有少量杂质存在,而整理后织物纤维表面粗糙,有大量粒状物附着,说明 TiO_2 颗粒已负载于纤维表面。从图 2 还可看出, TiO_2 颗粒粒径较大,可能在制备整理液时部分 TiO_2 粉体已经发生“硬团聚”。

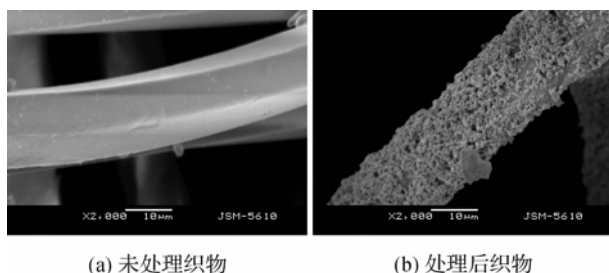


图 2 织物整理前后表面形貌

2.2 负载纳米 TiO_2 织物表面元素分析

图 3 为负载 TiO_2 纳米颗粒织物的 X 射线能谱图。从图 3 可知,在 1.8keV 出现 Si 的特征峰,在 4.5keV 出现 Ti 的主特征峰,5keV 处出现 Ti 的副特征峰,其中 Ti 元素的原子百分数为 2.7%,表明 TiO_2 附着在织物表面。EDS 中 2.2keV 处有 Au 特征峰,是为了方便分析,在织物上喷涂的一层 Au。在 0.2 keV 处出现的峰为 C 特征峰,0.5 keV 处出现的峰为 O 特征峰,则织物中包含 C、O 元素。

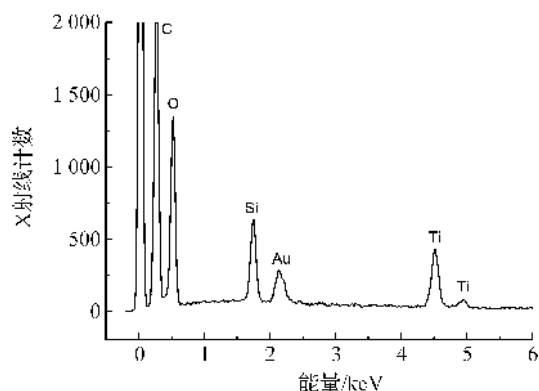


图 3 整理后织物 X 射线能谱图

对整理前后的织物进行 XRD 分析,结果如图 4 所示。XRD 图谱在 25.31° 、 37.88° 、 48.03° 、 53.90° 、 55.10° 处出现明显锐钛矿相特征峰,分别与 (101)、(004)、(200)、(105)、(211) 晶面对应。证明整理液添加的二氧化钛为锐钛矿型,在整理过程中已经附着在织物表面。

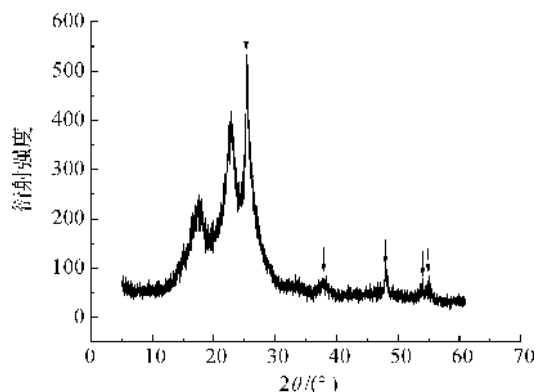


图 4 整理后织物的 X 射线衍射谱图

2.3 负载纳米 TiO_2 织物光催化甲醛降解性能

由图 5 可知,在紫外光照射 3 h 后,甲醛降解率为 54.9%,达到最大值;随着时间的增长,降解率呈现递减趋势。由此可以说明在紫外光照射下,经过整理后的织物表面 TiO_2 发生光化学反应,对甲醛有降解效果。

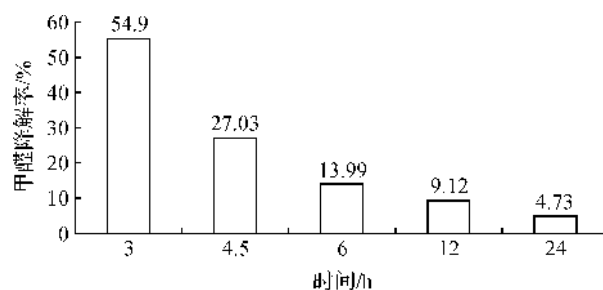


图 5 甲醛降解实验结果

2.4 负载纳米 TiO_2 织物自清洁性能

织物的自清洁效果如图 6 所示。从图 6 可知,在不同的光照时段,原布与负载后织物的表面污渍颜色具有明显色差。随着光照的延长,污渍逐渐变淡,说明负载纳米 TiO_2 后织物具有良好的自清洁性能。二氧化钛自清洁机理表现在两个方面^[9-10]:一是光催化机理,即二氧化钛光催化产生高活性的光生电子和空穴,生成更多氧化能力强的自由基,将有机污渍分解成小分子;二是二氧化钛光诱导亲水机理,二氧化钛表面与污染物之间形成一层水膜,在外力作用下,自动脱落^[11]。紫外光照射前,钛原子以桥氧键相连,为疏水结构,从图 6 中可以看出整理后织物污渍扩散范围小,颜色较深,说明整理后织物具有一定的疏水性。紫外光照射下,部分桥氧键脱离形成氧空位,与空气中的水结合生成羟基自由基,羟基自由基的存在使织物表面与极性水分子作用增强,在 TiO_2 表面形成亲水亲油两相共存结构。另一方面认为在

紫外光照射下 TiO_2 表面结构发生变化^[12-13], 光生电子与 Ti^{4+} 反应形成 Ti^{3+} , Ti^{3+} 虽然存活时间短, 但是引起的表面微观结构的变化会维持较长时间, 使 TiO_2 在一段时间内保持亲水性。

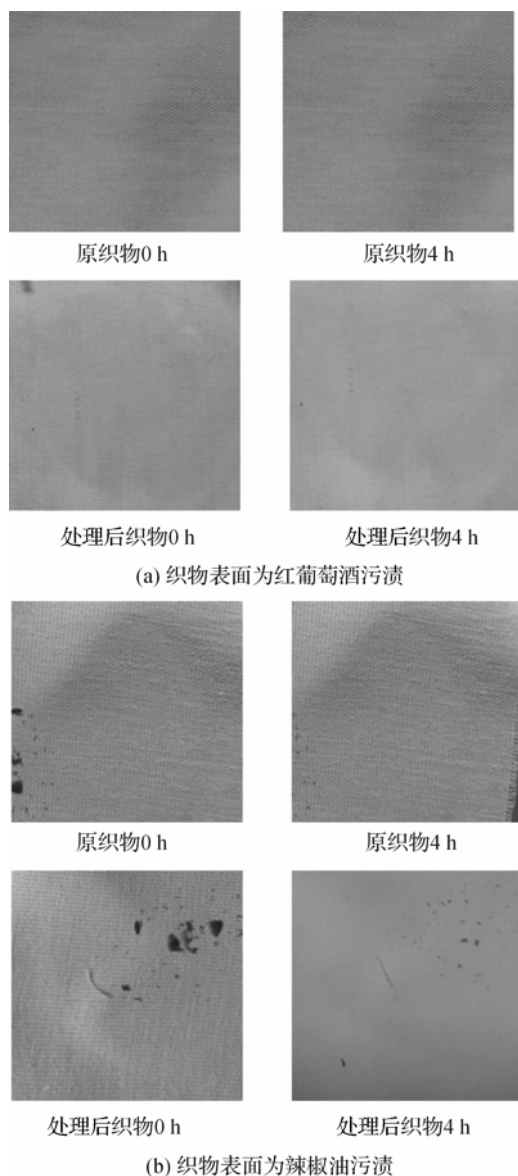


图6 负载纳米 TiO_2 前后织物对污渍的自清洁效果

2.5 织物的其他性能分析

整理前后织物白度的试验结果见表1。由表1可以看出, 整理后织物白度略有下降, 但白度都在85%以上。可以认为 TiO_2 整理对织物的感官视觉效果影响不大, 基本能达到后续加工和使用对织物白度的要求。

表1 整理前后织物的白度值

织物类型	原布	负载织物
白度值/%	94.95	87.59

由表2可知, 整理后织物表面硬挺度稍微变大, 但总体仍可以满足应用的需求。在之后的研究中可以加入适量的柔软剂对其加以改善。

表2 整理前后织物的抗弯刚度 $\text{cN} \cdot \text{cm}$

织物类型	经纱抗弯刚度值	纬纱抗弯刚度值	总抗弯刚度值
原织物	5.098×10^{-3}	2.562×10^{-3}	3.614×10^{-3}
整理后织物	3.153×10^{-2}	9.5299×10^{-3}	1.733×10^{-2}

织物的拉伸断裂强力是织物内在质量指标之一, 强力的大小直接影响织物使用寿命。织物在原料和结构相同的情况下, 其强力主要受纱线强力和纤维之间抱合力的影响。由表3可知, 经过整理后织物经纬向的断裂强力和断裂伸长率都有所下降。这主要是因为 TiO_2 的光催化性能导致了底物的光腐蚀所产生的, 与此同时使用的整理液是酸性的, 对织物会有水解作用, 在一定程度上也影响了纤维本身的断裂强力。同时 TiO_2 颗粒进入纤维中或者嵌入纤维空隙间, 使纤维移动性受到限制, 承担外力的情况变得更不均匀, 而导致织物断裂强力下降。

表3 整理前后织物拉伸性能测试结果

织物类型	断裂强力/N		断裂伸长/mm	
	经向	纬向	经向	纬向
原布	610.32	472.58	54.72	53.60
整理后织物	605.24	465.12	51.76	51.20

3 结论

a) 以正硅酸乙酯为原料, 水和无水乙醇为溶剂, 硝酸做催化剂, 按照摩尔比 $n(\text{正硅酸乙酯}) : n(\text{无水乙醇}) : n(\text{硝酸}) : n(\text{水}) = 1 : 3.8 : 0.085 : 6.4$, 以合适的操作制备二氧化硅溶胶, 添加市售二氧化钛粉末, 可制成织物复合整理液。

b) 制备出的整理液通过浸渍对涤棉织物进行整理, 得到具有良好光催化降解甲醛效果的功能性遮光织物。

c) 负载纳米 TiO_2 后织物的白度、硬挺度和断裂强力与原布相比均变化不大, 表明此方法制备的负载 TiO_2 功能性织物符合织物使用要求。

参考文献:

- [1] WANG J, ZHAO J, SUN L, et al. A review on the application of photocatalytic materials on textiles[J]. Textile Research Journal, 2015, 85(10): 1104-1118.
- [2] 王玉光. 纳米二氧化钛光催化材料研究现状[J]. 无机盐工业, 2012(3): 50-53.
- [3] 豆俊峰, 邹振扬, 郑泽根. 纳米 TiO_2 的光化学特性及其

- 在环境科学中的应用[J]. 材料导报, 2000(6): 35-37.
- [4] MEILERT K T, LAUB D, KIWI J. Photocatalytic self-cleaning of modified cotton textiles by TiO_2 clusters attached by chemical spacers[J]. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2005, 237(1): 101-108.
- [5] 王振华, 刘保江, 何瑾馨. 低温原位二次合成法制备室内空气净化功能织物[J]. 印染助剂, 2011, 28(3): 25-28.
- [6] HAN H, BAI R. Highly effective buoyant photocatalyst prepared with a novel layered- TiO 1 configuration on polypropylene fabric and the degradation performance for methyl orange dye under UV-Vis and Vis lights[J]. Separation and Purification Technology, 2010, 73(2): 142-150.
- [7] 陈丹, 郭玉忠. 超细二氧化钛的表面改性技术[J]. 材料导报, 2003(S1): 92-94.
- [8] MONTAZER M, SEIFOLLAHZADEH S. Enhanced self-cleaning, antibacterial and UV protection properties of nano TiO_2 treated textile through enzymatic pretreatment[J]. Photochemistry and Photobiology, 2011, 87(4): 877-883.
- [9] ABIDI N, CABRALES L, HEQUET E. Functionalization of a cotton fabric surface with titania nanosols: applications for self-cleaning and UV-protection properties[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2009, 1(10): 2141-2146.
- [10] YURANOVA T, MOSTEO R, BANDARA J, et al. Self-cleaning cotton textiles surfaces modified by photoactive $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ coating[J]. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2006, 244(1): 160-167.
- [11] 王春梅, 蔡红芹, 张小玲. 棉织物 TiO_2 的纳米自清洁整理[J]. 纺织科技进展, 2013(6): 49-52.
- [12] 胡海霞, 李建华. 光催化自清洁整理剂制备及在涤纶织物上的应用[J]. 丝绸, 2014, 51(6): 26-30.
- [13] 章悦, 孟家光. 纳米自清洁棉针织服装的研究与开发[J]. 针织工业, 2008(3): 58-60.

Preparation and Performance of Photocatalytic Fabric Loaded with Nano- TiO_2

MEMON Hafeezullah, WANG Ningning, WANG Jue, FENG Xuhuaing, ZHU Chengyan
(National Engineering Lab for Textile Fiber Materials and Processing Technology,
Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China)

Abstract: In this study, the $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ composite solution was prepared by using tetraethoxysilane (TEOS) as the precursor, absolute alcohol as the solvent, nitric acid as the catalyst and mixing with TiO_2 nanoparticles according to certain proportion. Nano- TiO_2 was loaded on the cotton/polyester blended fabrics by impregnation method. The performances of photocatalytic formaldehyde degradation and self-cleaning were studied by the self-made instrument, and various performance indexes of fabrics before and after loading such as whiteness, stiffness and breaking force were compared. The results show that under the ultraviolet lamp, cotton/polyester blended fabrics loaded by Nano- TiO_2 own good photocatalytic performance and can effectively degrade formaldehyde, red wine and capsicol pollutants on the fabrics; whiteness, stiffness and breaking force of the fabrics decline slightly, but the fabrics still meet application requirements on the whole.

Key words: Nano- TiO_2 ; photocatalysis; cotton-polyester blended fabric; formaldehyde degradation; self-cleaning

(责任编辑: 张祖尧)