

纳米 TiO_2 光催化/生物酶法羊毛表面 改性及其染色性能

虞 威¹, 沈建军², 张金莲², 牟水法², 陈维国¹

(1. 浙江理工大学生态染整教育部工程研究中心, 杭州 310018; 2. 浙江神州毛纺织有限公司, 浙江嘉兴 314100)

摘 要: 为改善羊毛纤维的防毡缩能力和染色性能, 对羊毛表面进行改性。将纳米 TiO_2 附着在羊毛表面, 置放于紫外光下照射, 而后结合生物酶处理对羊毛表面改性。结果表明, 当附着有纳米 TiO_2 的羊毛经过紫外光照并经生物酶后处理, 羊毛表面不再产生 Allwörden 反应囊泡, 扫描电子显微镜观察到羊毛表面鳞片层已有明显的腐蚀现象; 缩绒性实验证明上述改性处理后的羊毛毡缩性降低, 改性羊毛的上染速率及上染率具有明显的提高, 同时纳米 TiO_2 附着使羊毛经过紫外光照射处理后的白度降低程度减少。

关键词: 纳米 TiO_2 ; 光催化; 生物酶; 表面改性; Allwörden 反应; 缩绒性; 上染速率

中图分类号: TS134.2 **文献标志码:** A

0 引 言

羊毛纤维表面的鳞片层结构导致羊毛纺织品在洗涤过程中发生毡缩, 影响羊毛服装的服用性能。几十年来, 羊毛的氯化防缩处理已经形成了一套成熟的生产工艺, 应用广泛, 效果显著且成本低廉。但是, 这种羊毛加工技术会产生各种氯化衍生物残留在羊毛纺织品表面或排放废水中。这些氯化衍生物可吸附有机卤素化合物(AOX)^[1]等, 对人类健康和环境产生危害, 近年来已经越来越受到各国政府和普通老百姓的重视。

为了开发无 AOX 的羊毛加工技术, 纺织科技工作者开展了大量的研究, 提出了诸如等离子体处理、生物酶处理等方法, 但因为效果不够理想、成本高等原因, 至今仍未替代化学氯化处理。Millington^[2]将羊毛织物用紫外线曝晒, 并通过 H_2O_2 及 PMS 等后处理, 可以改善织物的抗起毛起球性能。El-Sayed 等^[3]参照 Miington 的方法, 对羊毛织物进行紫外照射, 并通过 PMS 以及生物酶等一系列后处理, 使羊毛织物在防毡缩、抗起球特性方面得到改善。大量

研究显示目前生物酶改性工艺^[4]常常采用 H_2O_2 等氧化剂进行预处理, 直接对羊毛进行酶处理的效果不太理想。1972 年, 日本科学家 Fujishima 等^[5]发现了在 TiO_2 单晶体表面通过光照能将水分解成 H_2 和 O_2 , 从此多相化光催化反应研究步入新的阶段。研究表明, 纳米 TiO_2 在光照射下可以高效地分解环境中的有机物, 例如钱昱等^[6]研究了纳米 TiO_2 对室内空气中甲醛的光降解反应; 王怡中等^[7]将纳米 TiO_2 的光催化应用于降解溶液中的甲基橙, 发现在光照 2 h 后色度去除率高达 90% 以上, 4 h 后 TOC 去除率接近 70%, 等等。

本文采用 TiO_2 光催化氧化性对羊毛进行表面改性, 探讨其对羊毛表面鳞片层结构的氧化作用, 并结合生物酶处理, 进一步改变羊毛表面鳞片层结构, 以期降低羊毛的毡缩性能, 改善羊毛的染色性能。

1 实验部分

1.1 材料

澳大利亚美利奴羊毛, 平均直径 18.5 μm ; 纳米

收稿日期: 2013-10-16

作者简介: 虞 威(1989-), 男, 硕士研究生, 浙江义乌人, 主要从事纺织品染整理论与新技术的研究。

通信作者: 陈维国, E-mail: wgchen62@126.com

TiO₂ P25, 粒径 21 nm(德国 Degussa 公司);生物酶 Savinase 16.0 L(诺维信生物医药有限公司);无水碳酸钠(分析纯,天津永大化学试剂有限公司);十二烷基苯磺酸钠(分析纯,天津市科密欧化学试剂有限公司);冰醋酸(分析纯,杭州高晶精细化工有限公司);C. I. 酸性红 1 染料(杭州下沙恒生化工有限公司);平平加 O(分析纯,广东穗欣化工有限公司);饱和溴水(实验室配制)。

1.2 仪器

紫外照射装置(36 W, 波长 237 nm UVC 紫外灯管, 实验室装置);JSM-5610LV 扫描电镜(JEOL Company);KH-7700 电子显微镜(浩视(中国)有限公司);UV-2550 紫外分光光度计(Shimadzu Corporation);SHZ-82 数显恒温振荡器(金坛市白塔新宝仪器厂);IR-12 红外染色机(杭州三锦科技有限公司);BS210S 分析天平(北京赛多利斯天平有限公司);pHS-3C pH 计(杭州奥立龙仪器有限公司);WSB-2 型全自动白度仪(北京康光光学仪器有限公司)。

1.3 羊毛 TiO₂ 光催化处理

每次将 5 g 羊毛在 500 mL 质量分数为 5% 的纳米 TiO₂ 悬浊液中浸渍 10 min, 取出后用小型轧车挤干, 控制轧余率 250%, 80℃ 下烘干 2 h, 平铺在装有紫外灯的灯箱中进行照射, 纤维与灯管间的距离控制在 10 cm。照射到设定时间一半翻至反面再照射另一半时间后, 取出试样, 用清水洗涤 10 min, 再用无水乙醇浸泡、振荡、脱水、烘干。

1.4 羊毛生物酶处理

生物酶处理工艺按照诺维信生物酶 Savinase 16.0 L 的推荐工艺: Savinase 16.0 L, 浓度 1.5% (owf), 十二烷基苯磺酸钠 2.5 g/L, 浴比 1:30, 调节 pH 至 7.5~8.5, 45~50℃ 下处理 30~50 min, 然后在 pH4~4.5、80℃ 的水溶液中失活处理 10 min, 用去离子水清洗后 80℃ 烘干。

1.5 Allwörden 反应实验

将单根羊毛纤维置于载玻片上并加盖玻片, 在光学显微镜下调焦观察, 直到纤维清晰可见, 从盖玻片边缘滴入饱和溴水 1 滴, 开始计时, 约 3~5 min 后拍摄照片。

1.6 SEM 实验

采用 JSM-5610LV 扫描电镜, 观察经过不同处理后的羊毛纤维表面的鳞片外观形貌变化。

1.7 羊毛缩绒性实验

室温 24℃ 的条件下, 在 1 g 羊毛中加入含 1 g/L 的平平加 O 及 1 g/L 的碳酸钠的溶液中, 浴比 1:50, 置于红外染色机中, 1.5℃/min 升温, 至 45℃ 后恒温处理 60 min, 取出样品清水冲洗, 60℃ 烘干 4 h, 室温

下平衡 24 h 后, 用游标卡尺沿空间 X、Y、Z 三方向各测量 1 次, 取平均值作为一个缩绒球的直径, 每种样品平行测试 3 个缩绒球实验结果后取平均值。

1.8 羊毛染色实验

染料 C. I. 酸性红 1 用量 2% (owf), 硫酸钠 3 g/L, 浴比 1:50, pH3.5(冰醋酸调节); 2℃/min 升温至 90℃, 震荡染色 60 min, 试样分别染色 5、10、20、40、60、90 min 后取残液测试吸光度值, 所得结果按下式计算上染率:

$$\text{上染率} = \frac{A_0 - A_1}{A_0} \times 100\% \quad (1)$$

式中: A_0 为染色前原液吸光度, A_1 为染色后残液吸光度。

1.9 羊毛白度测试

按 GB/T 8424.2—1997 纺织品相对白度的仪器评定方法, 在 WSB-2 型全自动白度仪上测定羊毛试样的蓝光白度。实验中将试样捋散均匀并梳理平铺后进行测量, 取 3 次测量的平均值。

2 结果与讨论

2.1 纳米 TiO₂ 光催化及生物酶处理对羊毛表面细胞膜的影响

羊毛纤维鳞片的外表层包裹着一层非常薄的细胞膜, 当在羊毛上滴加新调制的饱和溴水时, 羊毛表面细胞膜在润湿状态下发生强烈的膨化, 膨化过程产生的膜内部压力大于外部压力, 使得未受损的鳞片表面细胞膜的外表层膨化形成囊泡, 连续地排列在纤维表面, 这种现象称为 Allwörden 反应^[8]。图 1 为在显微镜下观察到的未经处理的羊毛纤维 Allwörden 反应结果。羊毛经过 UVC 紫外线照射、纳米 TiO₂ 附着 UVC 照射以及后续生物酶后处理的羊毛 Allwörden 反应情况, 见图 2 所示。

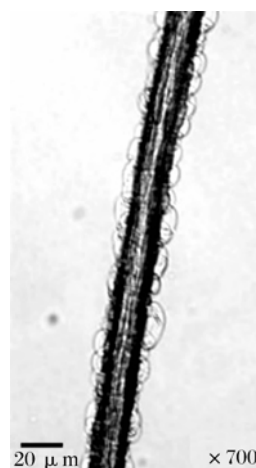


图1 羊毛纤维在显微镜下的 Allwörden 反应
由图 2(a) 可以发现, 直接置放于 UVC 下照射

0.5 h 后的羊毛纤维呈现不连续 Allwörden 反应,说明部分羊毛鳞片外表层的细胞膜受到高能量紫外线的作用而破坏;由图 2(b)可以发现,当 2 h 照射后羊毛表面囊泡不再出现,说明在较长时间紫外线的照射下,纤维表面的鳞片表面细胞膜受到了严重的破坏。将 TiO_2 附着羊毛纤维表面后再进行 UVC 照射,纳米 TiO_2 晶体本身在紫外光的作用下在纤维的表面产生了氧化作用,加速了细胞膜的分解,所以能在更短的时间破坏羊毛鳞片表面细胞膜(见图 2(c)), TiO_2 附

着羊毛纤维 UVC 照射 1 h 后基本不产生 Allwörden 反应囊泡(见图 2(d))。

UVC 紫外线的照射或 TiO_2 光催化氧化作用在一定程度上对羊毛纤维表面产生了氧化腐蚀作用,所以更易于生物酶对羊毛角蛋白的消化作用,进一步增加了对鳞片外表层的侵蚀。UVC 照射 0.5 h 后的羊毛纤维再经过生物酶处理,羊毛表面已经没有 Allwörden 反应囊泡出现(见图 2(e)),说明羊毛鳞片表面细胞膜已被全部破坏。

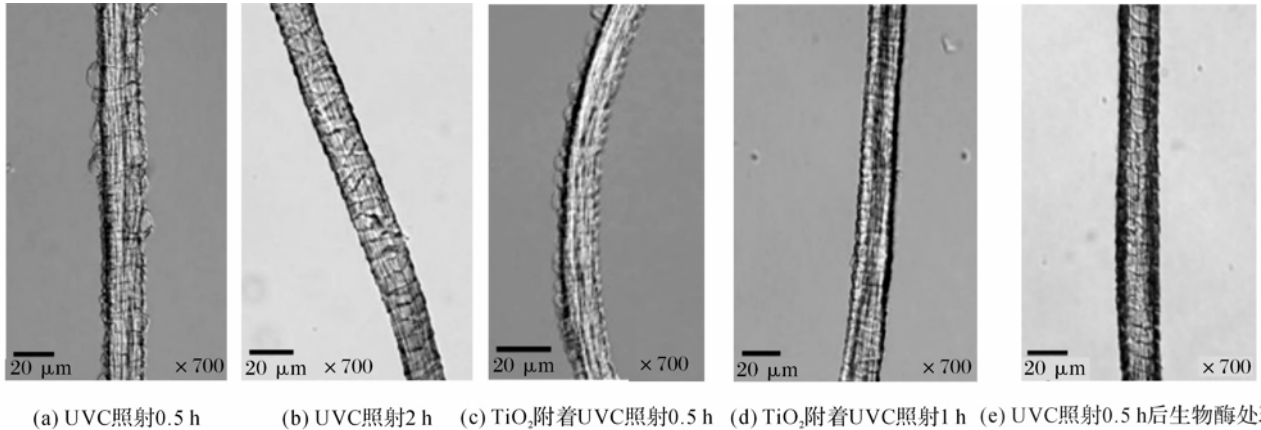


图 2 不同方法处理后的羊毛纤维在显微镜下的 Allwörden 反应

2.2 纳米 TiO_2 光催化及生物酶处理对羊毛表面鳞片结构的影响

羊毛表面的鳞片层具有非常特殊的形态结构^[9],影响到羊毛的缩绒性能和染色性能。采用扫描电镜拍摄紫外线直接照射及 TiO_2 光催化处理羊毛纤维的表面形态,结果如图 3 所示。

从图 3 中可以看出,UVC 单独照射处理羊毛,扫描电镜未能观察到羊毛的表面鳞片结构明显的损伤或破坏。将附着 TiO_2 羊毛经过 4 h UVC 照射,也很难观察到鳞片的表面及边缘的明显变化。所以,尽管 UVC 单独照射和 TiO_2 附着后 UVC 照射对羊毛的 Allwörden 反应作用明显,但电镜图像尚不能反映出结构紧密的鳞片层有明显变化。

在此基础上采用生物酶后处理羊毛,其扫描电

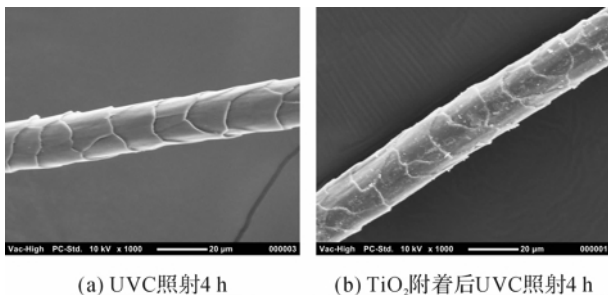


图 3 单独 UVC 及附着 TiO_2 后 UVC 照射羊毛的 SEM 照片

镜照片如图 4 所示。可以发现单独 UVC 照射加生物酶后处理的羊毛纤维鳞片结构大体完整,没有出现明显的结构变化,这说明单独 UVC 照射并未有效提高生物酶对鳞片形态结构的破坏,改性效果不明显。然而,将 TiO_2 附着在羊毛纤维表面经较长时间照射后,再采用生物酶处理,对羊毛鳞片层形态结构具有显著的改性作用。说明 TiO_2 光催化氧化对羊毛表面起到了一定的作用,有利于生物酶对羊毛鳞片表面角蛋白的消化而达到羊毛表面改性的效果。

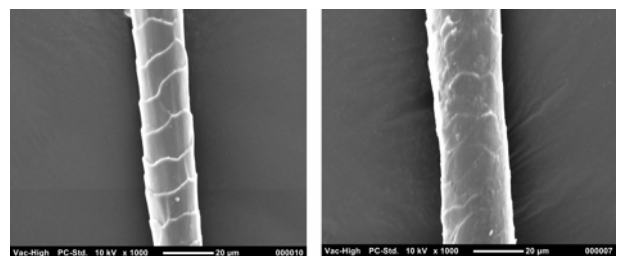


图 4 单独及 TiO_2 附着羊毛 UVC 照射后生物酶处理的 SEM

2.3 纳米 TiO_2 光催化及生物酶处理对羊毛缩绒性的影响

将 TiO_2 附着并经 UVC 照射后再用生物酶处理的羊毛样品进行缩绒实验,所得的缩绒球直径见表 1。

表1 纳米 TiO₂ 光催化及生物酶处理
对羊毛缩绒性的影响

UVC 照射时间/h	0	0.5	1	2	4
缩绒球直径/cm	2.30	2.33	2.69	2.87	3.07

由图4得知,将 TiO₂ 附着在羊毛纤维表面经较长时间照射后,再采用生物酶处理,对羊毛鳞片层形态结构具有显著的改性作用。表1中,随着紫外线照射时间的延长,附着 TiO₂ 的羊毛经过 UVC 照射再用生物酶处理后,缩绒球直径逐渐增加。由此进一步证明,TiO₂ 光催化作用对羊毛鳞片层结构具有一定的氧化作用,有助于生物酶对羊毛角蛋白的消化,达到了对羊毛表面鳞片层结构改性及改善羊毛防缩性的目的。

2.4 纳米 TiO₂ 光催化及生物酶处理对羊毛白度的影响

羊毛属于蛋白质纤维,受日光或紫外线照射会发生泛黄、脆损等现象。UVC 是一种高能量强紫外线,羊毛原样及附着了 TiO₂ 的羊毛经过 UVC 照射后的纤维白度如表2所示。

表2 UVC 照射不同时间对羊毛白度的影响

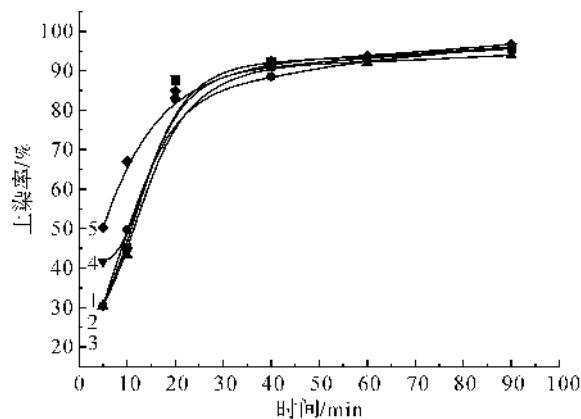
照射时间/h	试样白度/%	
	羊毛原样	TiO ₂ 附着羊毛
0	64.15	78.96
0.5	60.73	63.24
1	52.39	58.87
2	46.84	51.57
4	37.86	49.69

从表2中可知,随着照射时间的延长,羊毛原样白度急剧下降;但当羊毛表面附着 TiO₂,由于紫外线照射时,TiO₂ 对羊毛具有一定的紫外线屏蔽作用^[10],降低了羊毛的泛黄程度;而且由于 TiO₂ 紫外光照射产生了一定的氧化性,对羊毛角蛋白有机物具有降解作用,尽管羊毛受紫外线照射仍然会泛黄,但其白度的降低程度明显减少。

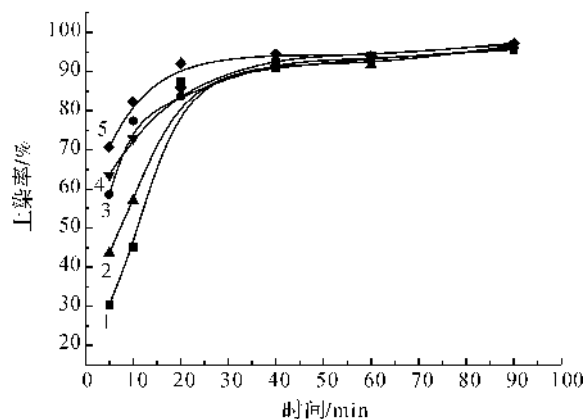
2.5 纳米 TiO₂ 光催化及生物酶处理对羊毛染色性能的影响

将单独 UVC 照射后的羊毛纤维进行上染性能测试,所得结果如图5(a)所示。当照射时间少于2 h,羊毛纤维的上染率与未处理原样相差无几。而延长照射时间至2 h与4 h后,纤维上染速率与上染率都有略微的增加,效果并不明显。图5(b)中所示为纤维表面附着 TiO₂ 后进行 UVC 光照处理的羊毛的染色性能,上染速率随着光照时间增加而逐渐增大,最终的上染率也有一定的提高。虽然单独 TiO₂ 的光催化氧化对羊毛鳞片层形态结构改变没

有产生明显效果,但随着照射时间的延长,TiO₂ 的光催化氧化对羊毛表面的作用使得染料分子更易于进入羊毛纤维内部,从而提高了上染速率。



(a) UVC单独照射不同时间羊毛纤维上染速率



(b) TiO₂附着后照射不同时间羊毛纤维上染速率

图5 UVC 照射对羊毛纤维上染性能的影响

注:1. 原样; 2. 0.5 h; 3. 1 h; 4. 2 h; 5. 4 h。

当对 TiO₂ 附着后紫外线照射过的羊毛进一步用生物酶处理,其酸性红1的上染速率曲线如图6所示。

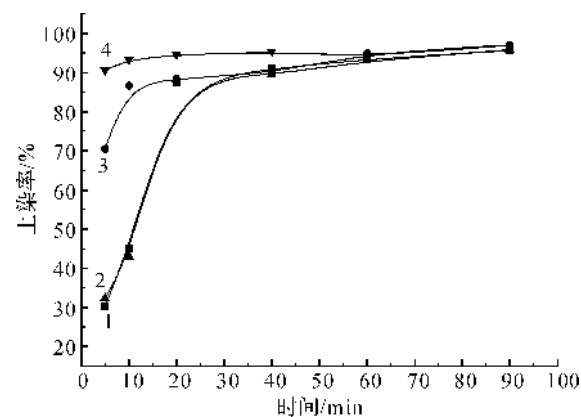


图6 TiO₂ 附着后照射/生物酶后处理
羊毛纤维上染速率

注:1. 原样; 2. 原样生物酶处理; 3. TiO₂ 附着羊毛照射2 h后生物酶处理; 4. TiO₂ 附着羊毛照射4 h后生物酶处理。

羊毛原样通过生物酶处理后染色性能变化并不明显。当附着 TiO_2 的样品照射时间在 2 h 后生物酶处理,初期的上染率达到 70% 以上,当照射 4 h 后做生物酶处理,初期的上染率已经达到 90% 以上,说明使用 TiO_2 光催化后,生物酶更易于进入羊毛的鳞片层表面并易于消化角蛋白,不仅表面亲水性大大增强,羊毛鳞片也被降解,染料极易上染纤维,上染性能得到了十分明显的提升。

3 结 论

a) UVC 紫外线直接照射或 TiO_2 光催化氧化作用,可以破坏羊毛表面的细胞膜,Allwörden 反应部分消失或不发生。

b) 纳米 TiO_2 光催化修饰羊毛表面后能部分改变鳞片层结构,经生物酶后处理,鳞片层腐蚀或剥落效果明显,且处理后的羊毛纤维缩绒球直径增大。说明 TiO_2 光催化及生物酶体系处理后可以改善羊毛防毡缩能力。

c) 纳米 TiO_2 光催化修饰羊毛表面结合生物酶后处理,可以明显改善羊毛的酸性染料上染速率和上染率。

d) 纳米 TiO_2 能作为一种紫外线屏蔽剂,吸收紫外光中的能量,降低羊毛直接接触紫外线后产生的泛黄。

参考文献:

[1] 邢 雷,王柏华,张 辉. AOX: 一类应引起重视的纺

织化学污染源[J]. 纺织导报, 2008(1): 87-90.

[2] Millington K. Using ultraviolet radiation to reduce pilling of knitted wool and cotton[J]. Textile Research Journal, 1998, 68(6): 413-421.

[3] El-Sayed H, El-Khatib E. Modification of wool fabric using ecologically acceptable UV-assisted treatments [J]. Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 2005, 80(10): 1111-1117.

[4] Cardamone J M, Yao J, Nuñez A. Controlling shrinkage in wool fabrics: effective hydrogen peroxide systems[J]. Textile Research Journal, 2004, 74(10): 887-898.

[5] Fujishima A, Honda K. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode[J]. Nature, 1972, 238: 37-38.

[6] 钱 昱,李 梅,路庆华. 纳米二氧化钛光催化降解空气中甲醛影响因素的研究[J]. 实验室研究与探索, 2004, 23(12): 14-16.

[7] 王怡中,符 雁,汤鸿霄. 二氧化钛悬浆体系太阳光催化降解甲基橙研究[J]. 环境科学学报, 1999, 19(1): 63-67.

[8] 宁方刚. 羊毛的臭氧防毡缩处理效果及其机理表征[D]. 上海: 东华大学, 2010: 50-52.

[9] Millington K R. Photoyellowing of wool, part 1: factors affecting photoyellowing and experimental techniques [J]. Coloration Technology, 2006, 122(4): 169-186.

[10] Montazer M, Pakdel E. Reducing photoyellowing of wool using nano TiO_2 [J]. Photochemistry and Photobiology, 2010, 86(2): 255-260.

Surface Modification and Dyeing Properties of Wool with Photocatalysis of Nano TiO_2 /Biological Enzyme Method

YU Wei¹, SHEN Jian-jun², ZHANG Jin-lian², MOU Shui-fa², CHEN Wei-guo¹

(1. Engineering Research Center for Eco-Dyeing & Finishing of Textiles, Ministry of Education, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China; 2. Zhejiang Shenzhou Woolen Textile Co., Ltd., Jiaxing 314100, China)

Abstract: In order to enhance shrinkage resistance capacity and dyeing property of wool fiber, modification of wool surface is needed. The nano- TiO_2 was adhered to the surface of the wool and exposed to ultraviolet light. Then wool surface modification was conducted in combination of biological enzyme treatment. The results show that, after the wool adhered to nano- TiO_2 goes through UV irradiation and treatment with enzyme, there was no Allwörden reaction vesicle on wool. It is observed through SEM that the scale layer on wool surface has corrosion phenomenon. The felting experiment proves the shrinkage resistance capacity of modified wool declines. In addition, the dyeing speed and dye-uptake rate of modified wool greatly improve. The adherence of nano- TiO_2 on wool surface helps to decrease whiteness reduction degree of the wool after UV irradiation exposure.

Key words: nano- TiO_2 ; photocatalysis; biological enzyme; surface modification; Allwörden reaction; felting property; dyeing speed

(责任编辑: 许惠儿)