

## 氧化纤维素负载二氧化钛的制备工艺研究

朱亚娟<sup>a</sup>,汪进前<sup>a</sup>,盖燕芳<sup>b</sup>,朱昆鹏<sup>a</sup>,李婉婉<sup>a</sup>

(浙江理工大学,a.材料与纺织学院;b.建筑工程学院,杭州 310018)

**摘 要:**首先采用高碘酸钠对纤维素进行选择氧化,再用高锰酸钾进一步氧化,获得局部氧化的双羧基纤维素,然后在二氧化钛悬浊液里超声处理而负载二氧化钛,最后用叶绿素铜钠溶液浸泡,获得负载有敏化二氧化钛的纤维素材料。通过实验确定较合理的工艺参数为:高碘酸钠浓度 0.05 mol/L 时,在 40 ℃ 下对纤维素氧化 4 h,然后在 60 ℃ 下氧化 40 min;40 ℃ 下,高锰酸钾(0.4 mol/L)氧化 20 min;二氧化钛处理时超声两次,二氧化钛含量 0.0120 g/50 mL(去离子水);叶绿素铜钠含量 0.0100 g/50 mL(去离子水),敏化时间 10 h。通过 FTIR、FESEM、XRD 等对实验样品进行表征,结果显示:二氧化钛较均匀地负载在非织造布上,且其表面被叶绿素铜钠敏化。

**关键词:**高碘酸钠;高锰酸钾;氧化纤维素;二氧化钛;叶绿素铜钠

**中图分类号:** TS195.644

**文献标志码:** A

**文章编号:** 1673-3851(2016)05-0668-06

**引用页码:** 090201

### 0 引 言

随着生活质量的提高,人们越来越注重环境装饰,但同时由此引起的室内空气污染问题不容忽视。其中甲醛、VOCs(挥发性有机物)和苯系物是主要污染物。当污染物的浓度较高时(如刚装修过的房间),身体很快就会感到不适;浓度较低时,长期与这些物质接触依然会影响到身体健康。这些污染物都有一个潜伏周期,短则几年,长则十几年。它们存在于室内装饰物中,易于挥发,环境条件不同,挥发程度有所差异。人们大部分时间都在室内,通风和盆栽其减轻污染的效果都有一定的局限性,希望通过光催化(利用室内灯光光源)降解这些污染物。

在可见光下,利用掺杂后的二氧化钛降解甲醛<sup>[1-2]</sup>、VOCs<sup>[3]</sup>和苯系物<sup>[4]</sup>的相关文献已有很多。叶绿素铜钠敏化二氧化钛后可增加二氧化钛响应光的波长,从而提高对可见光的利用率,叶绿素铜钠敏化的二氧化钛在可见光下可以降解一些有机污染物<sup>[5]</sup>。目前国内外相关文献,多是关于染料敏化太阳能电池<sup>[6]</sup>。无论是二氧化钛颗粒还是敏化的二氧

化钛,颗粒都很小,容易丢失,难回收,不利于提高重复利用率。二氧化钛颗粒或者敏化的二氧化钛颗粒负载在纤维材料上之后,无需经过离心分离降解液就可以很方便地分离出来,因为颗粒和纤维材料已组合成为一个整体。鉴此,本文将纤维素材料处理后,通过化学键结合二氧化钛,进而用叶绿素铜钠对负载的二氧化钛进行敏化,以期对二氧化钛应用于有机污染物的降解提供基础。

### 1 实验部分

#### 1.1 材料与仪器

a)实验材料:黏胶纤维非织造布(59 mm×51 mm,46.86 g/m<sup>2</sup>,郑州枫林无纺科技有限公司);叶绿素铜钠盐(BR,西亚试剂);二氧化钛(平均粒径<40 nm,阿拉丁);氢氧化钠(MOS,阿拉丁);百里香酚蓝(ID,阿拉丁);高碘酸钠(AR,麦克林);丙三醇和甲醇(AR,杭州高晶精细化工有限公司);浓硫酸(AR,浙江三鹰化学试剂有限公司);高锰酸钾(AR);盐酸羟胺(AR,天津市永大化学试剂有限公司);去离子水(自制)。

收稿日期:2015-10-30

作者简介:朱亚娟(1990-),女,河南商丘人,硕士研究生,主要从事光催化材料方面的研究。

通信作者:汪进前,E-mail:wjq5130@163.com

b)实验仪器:HH-4 型数显恒温水浴锅(常州普天仪器制造有限公司);KQ-250E 型超声波清洗器(昆山市超声仪器有限公司);AB104N 型分析天平(梅特勒—托利多公司)。

## 1.2 材料的制备机理

a)氧化纤维素材料机理:高碘酸钠选择性氧化纤维素材料可得到双醛纤维素材料<sup>[7-8]</sup>,高锰酸钾可以无选择地进一步氧化纤维素材料上的醛基,从而得到含有羧基的纤维素材料。

b)羧基或羧酸根与二氧化钛结合机理:羧酸根或羧基以类似酯键或桥连、螯合的形式结合在纳米二氧化钛颗粒表面<sup>[9-10]</sup>。

## 1.3 工艺流程

将 0.2920 g 纤维素材料置于 50 mL 浓度为 0.03~0.08 mol/L 的高碘酸钠溶液中,室温超声 20 min 后静置于 40 °C 的恒温水浴槽中 3~7 h,然后在 60 °C 下静置 30~60 min,洗涤后放入丙三醇溶液(室温静置 1 h),充分洗涤后得到含有醛基的纤维材料,随之静置于 40 °C 的混合溶液(50 mL 去离子水中先后滴入一滴浓硫酸和浓度为 0.4 mol/L 的高锰酸钾溶液)内 10~60 min,充分洗涤后得到羧基纤维材料,将此材料放入二氧化钛悬浊液(50 mL 去离子水中含有 0.0010~0.0140 g 二氧化钛,超声分散)内处理一定时间,得到负载有二氧化钛的纤维材料,充分洗涤后,浸入叶绿素铜钠溶液(50 mL 去离子水中含有 0.0010~0.0160 g 叶绿素铜钠),静置 2~12 h,充分洗涤,常温放置干燥,得到样品。

## 1.4 高碘酸钠氧化工艺

a)高碘酸钠浓度分别为 0.03、0.04、0.05、0.06、0.07、0.08 mol/L。

b)40 °C 条件下的氧化时间分别为 3、4、5、6、7 h。

c)60 °C 条件下的氧化时间分别为 30、40、50、60 min。

## 1.5 高锰酸钾氧化时间

高锰酸钾氧化时间分别为 10、20、30、40、50、60 min。

## 1.6 二氧化钛处理工艺

a)氧化后的纤维素材料负载二氧化钛处理工艺,以室温超声 30 min 和 40 °C 静置 1 h 为一个周期。超声一次,即是满足一个周期的处理条件,然后 40 °C 静置直到其它对比实验结束。此处超声次数代表处理周期,超声次数分别为 0、1、2、3 次。

b)50 mL 去离子水中,二氧化钛含量分别为 0.0010、0.0030、0.0060、0.0090、0.0120、0.0140 g。

## 1.7 叶绿素铜钠处理工艺

a)50 mL 去离子水中,叶绿素铜钠含量分别为

0.0010、0.0030、0.0050、0.0100、0.0120、0.0160 g。

b)敏化时间分别为 2、4、6、8、10、12 h。

## 1.8 测试分析

### 1.8.1 醛基含量测定和产率计算

纤维素经高碘酸钠氧化后醛基含量的测定根据文献<sup>[11]</sup>进行。因为材料为非织造布,材料的醛基含量不能很高,若反应时间太短,颜色不明显,误差大。本文的反应时间为 30 min。

高碘酸钠氧化后,其产率定义为经干燥处理的氧化产品与原样品的比值。

### 1.8.2 色深值(K/S 值)测定

用 SF 600X Datacolor 测色配色仪测试材料的 K/S 值,一块样品取样测试 5 次,取平均值。

### 1.8.3 纤维素表面二氧化钛形态分布

利用德国 Carl Zeiss Ultra-55 热场发射电子显微镜(FESEM)对材料表面的二氧化钛颗粒进行观察。

### 1.8.4 FTIR 和 XRD 分析

a)使用 Nicolet 5700 型 FTIR-ATR 对纤维素材料进行红外光谱分析。测试分辨率  $2\text{ cm}^{-1}$ ,扫描次数为 64 次。

b)ARL-X',TRA 型多晶粉末 X 衍射仪,步宽  $2^\circ/\text{min}$ , $2\theta$  为  $5^\circ\sim 70^\circ$ 。

## 2 结果与讨论

### 2.1 高碘酸钠氧化工艺优选

a)图 1 是高碘酸钠浓度与醛基含量和产率的关系图。由图 1 可知,随着高碘酸钠浓度的增加醛基含量先升高后降低。当浓度为 0.05 mol/L 时,醛基含量达到相应的较大值。这是因为增大高碘酸钠的浓度和延长氧化时间,都会增加对纤维素的降解以及增大半缩醛副反应程度,综合后出现一相对极大值。不过,产率也都达到 96.00% 以上。综合考虑,此文选择高碘酸钠的浓度为 0.05 mol/L。

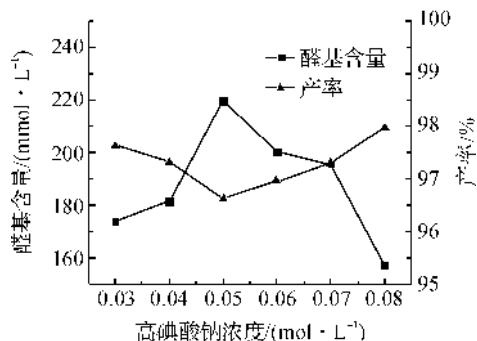


图1 高碘酸钠浓度与醛基含量、产率的关系

b)图2是40℃下高碘酸钠的氧化时间与纤维材料醛基含量和产率的关系图。由图2可知,40℃条件下氧化4h醛基含量较大,随着氧化时间的继续增加,醛基含量有所降低。产率和氧化时间呈负相关。这是因为随着氧化时间的增加,样品逐渐收缩,这在一定程度上也降低了高碘酸根与材料接触和发生氧化的几率;随着醛基含量的增大,与纤维素材料上的羟基发生缩合的几率增加。非织造样品在液体溶液中浸泡会丢失部分纤维材料。在当前实验的条件下,醛基含量出现了相对最大值,而产率都在97.00%以上,综合考虑,40℃条件下氧化时间选择4h较合适。

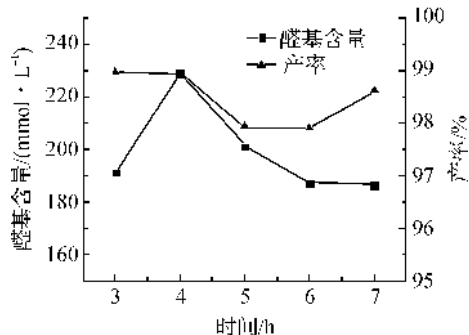


图2 氧化时间与醛基含量、产率的关系

c)表1是40℃条件下氧化4h后,在60℃下高碘酸钠氧化时间与醛基含量和产率的实验结果。表1显示,60℃下氧化时间为40min时,醛基含量相对较高,当时间长达50min和60min时,醛基含量明显降低,同时纤维素材料收缩明显。其原因与40℃条件下氧化类似。可根据实际条件选择合适的氧化时间,在此倾向于氧化时间为40min,有利于为二氧化钛的附着提供更多的反应位点。

表1 氧化时间与醛基含量和产率的关系

时间/min	醛基含量/(mmol·L <sup>-1</sup> )	产率/%
30	196.83	94.88
40	222.22	93.26
50	196.72	95.10
60	174.36	95.80

## 2.2 高锰酸钾的氧化时间对K/S值的影响

图3是高锰酸钾进一步氧化纤维材料时,氧化时间与K/S的关系图。从图3中可以看出,K/S值随高锰酸钾氧化时间的增加先增大后减小,50min时最大。就此图分析,理论上应选择的氧化时间为50min,但实际上,随着氧化时间的增加,经过高碘酸钠处理后的材料受到过度的氧化,破坏材料的完整性,同时材料表面生成的二氧化锰副产物增多,最后影响到成品的K/S值。虽然10min条件下的K/S值与20min处理后的K/S值相差不

大,但考虑到操作时间的误差,本文选择氧化时间20min。

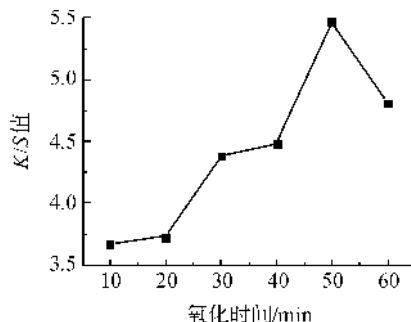


图3 氧化时间与K/S值的关系

## 2.3 二氧化钛处理工艺优选

表2是当对含有纤维素材料的二氧化钛悬浊液进行室温超声处理时,超声次数与样品的K/S值的关系。由表2可知,对材料超声30min后静置4h所得的样品的K/S值最大,也即是染色最深。颜色深表明材料负载的二氧化钛多(这在后面的图片中可以得到更好的证实)。这是因为超声有助于二氧化钛在水介质中分散均匀和进攻纤维素材料,二氧化钛与氧化纤维素的羧基发生反应,并增加此反应的机会,同时也起到了去除材料表面上没有参加反应的二氧化钛的效果。如果不强调耐洗牢度和耐磨牢度,超声1次效果最好。本文选择超声2次。

表2 二氧化钛处理时超声次数与K/S值的关系

次数	0	1	2	3
K/S值	1.69	4.69	3.72	3.69

图4是50mL去离子水中二氧化钛的含量与样品K/S值的关系。图4表明,随着二氧化钛含量的增加,K/S值增加,当达到一定值后,K/S值趋于稳定。这是因为当二氧化钛含量低时,染色浅,没有充足的二氧化钛和材料表面的羧基反应,但当二氧化钛的量大于0.0120g时K/S值趋于稳定,此时材料表面的羧基几乎都已参加反应,过多的二氧化钛也仅是增加浮色的活性位。因此,在此选择0.0120g/50mL。

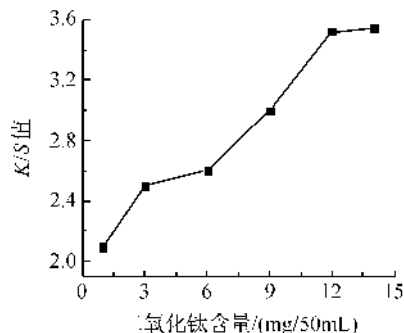


图4 二氧化钛含量与K/S值的关系



## 2.4 叶绿素铜钠处理工艺优选

图 5 是 40 ℃下,50 mL 去离子水中叶绿素铜钠含量对  $K/S$  值的影响。图 5 和图 4 的结果相似。究其原因是它们反应机理类似,是羧基或者羧酸根与二氧化钛之间的反应。

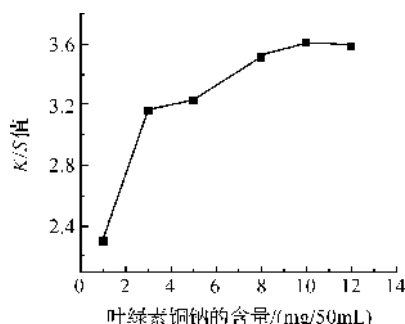


图 5 叶绿素铜钠含量与  $K/S$  值的关系

图 6 是 40 ℃下叶绿素铜钠的敏化时间与样品  $K/S$  值的关系。图 6 可知,随着敏化时间的延长,样品的  $K/S$  值增大,但当达到一定值后趋于稳定。这是因为二氧化钛颗粒表面的承载量是一定的。

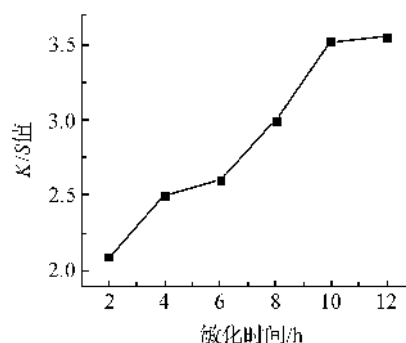
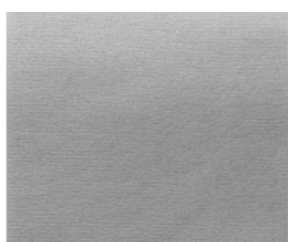


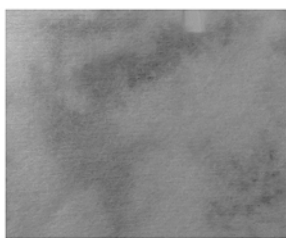
图 6 敏化时间和  $K/S$  值的关系

## 2.5 FESEM 图分析

图 7 是实验样品的着色图和 FESEM 图。通过图 7(b)和(c)及(d)和(e)对比,可以明显地看出,氧化处理后的材料具有较好的负载能力,二氧化钛分布比较均匀。图 7 也印证了表 2 所示的结果:材料上负载的二氧化钛越多,越均匀,材料染色后的颜色越深且越均匀。



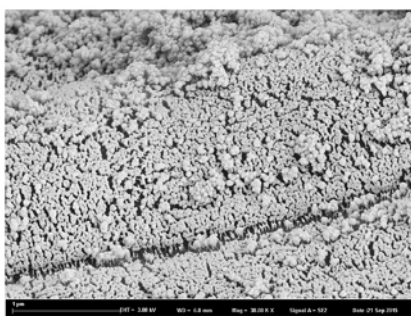
(a) 原布直接染色后着色图



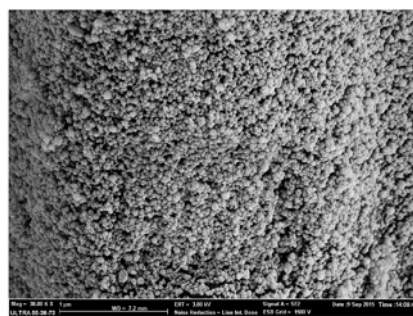
(b) 原布负载二氧化钛后着色图



(c) 负载二氧化钛并进行染料敏化后着色图



(d) 图(b)的FESEM图



(e) 图(c)的FESEM图

图 7 改性处理对材料负载二氧化钛的效果以及着色图

## 2.6 FTIR 图分析

图 8 中,样品 1 是原布;样品 2 是样品 1 是经过高碘酸钠氧化(40 ℃,4 h 和 60 ℃,40 min)后获得的样品;样品 3 是高锰酸钾氧化样品 2(氧化时间为 10 min)后获得的样品;样品 4 是高锰酸钾氧化样品 2(氧化时间为 20 min)后获得的样品;样品 5 是高锰酸钾氧化样品 1(氧化时间为 20 min)后获得的样品;样品 6 是经过优选出的氧化工艺和二氧化钛工艺

处理后获得的样品;样品 7 是叶绿素铜钠;样品 8 是优选出的叶绿素铜钠工艺处理样品 6 后获得的样品。

图 8(a) 红外对比说明醛基的存在:1722.15  $\text{cm}^{-1}$  处  $\text{C}=\text{O}$  峰变明显,因原样中含有聚酯纤维,此处也出现峰;半缩醛振动峰由处理前的 894.82  $\text{cm}^{-1}$  移动到 892.89  $\text{cm}^{-1}$  处,且峰形更加尖锐,说明醛基与纤维素大分子上羟基的缩合程度增强,进而说明经过高碘酸钠处理后醛基含量增多;1058.75  $\text{cm}^{-1}$

和  $1155.17\text{ cm}^{-1}$  处的羟基振动峰减弱。

图 8(b) 中,  $943.04\text{ cm}^{-1}$  和  $1425.16\text{ cm}^{-1}$  处出现羧酸的  $-\text{OH}$  的振动峰;  $1675.86\text{ cm}^{-1}$  是羧酸的  $\text{C}=\text{O}$  振动峰;  $1737.58\text{ cm}^{-1}$  是  $-\text{COOH}$  的特征峰。

图 8(c) 中,  $1390.45\text{ cm}^{-1}$  为  $\text{Mn}-\text{O}$  的特征峰, 说明高锰酸钾与高碘酸钠氧化后的纤维上羟基或者醛基发生反应。

图 8(d) 中,  $862\text{ cm}^{-1}$  为  $\text{MnO}_4^-$  的特征吸收峰<sup>[12]</sup>, 而没有观察到  $\text{Mn}-\text{O}$  特征吸收峰, 进一步说明高锰酸钾主要与纤维素上的醛基反应。

图 8(e) 中,  $\text{C}=\text{O}$  的振动峰位置 ( $1540.87\text{ cm}^{-1}$ ) 与  $\text{COO}^-$  的 ( $\nu_{\text{as}}=1560\text{ cm}^{-1}$ ) 相比, 波数较低;

$\text{C}-\text{O}$  的振动峰波数 ( $1456.02\text{ cm}^{-1}$ ) 比  $\text{COO}^-$  的 ( $\nu_s=1416\text{ cm}^{-1}$ ) 要高, 说明材料表面的羧基与二氧化钛以整合的方式(图 8(g))结合。

图 8(f) 中,  $\text{C}=\text{O}$  的振动峰位置 ( $1677.79\text{ cm}^{-1}$ ) 与  $\text{COO}^-$  的 ( $\nu_{\text{as}}=1560\text{ cm}^{-1}$ ) 相比, 波数更高;  $\text{C}-\text{O}$  的振动峰波数 ( $1388.52\text{ cm}^{-1}$ ) 比  $\text{COO}^-$  的 ( $\nu_s=1416\text{ cm}^{-1}$ ) 更低, 说明叶绿素铜钠上的羧酸根与二氧化钛以类似酯的单齿结构(图 8(h))结合在一起。Deacon 等<sup>[13]</sup>指出, 可以根据  $\Delta\nu(\nu_{\text{as}}-\nu_s)$  的值判断羧酸根的配位方式。而此文中  $\Delta\nu$  的值 ( $289.27\text{ cm}^{-1}$ ) 大于自由羧酸根离子(叶绿素铜钠分子的羧酸)的  $\Delta\nu$  值 ( $164\text{ cm}^{-1}$ ), 故以单齿结构结合。

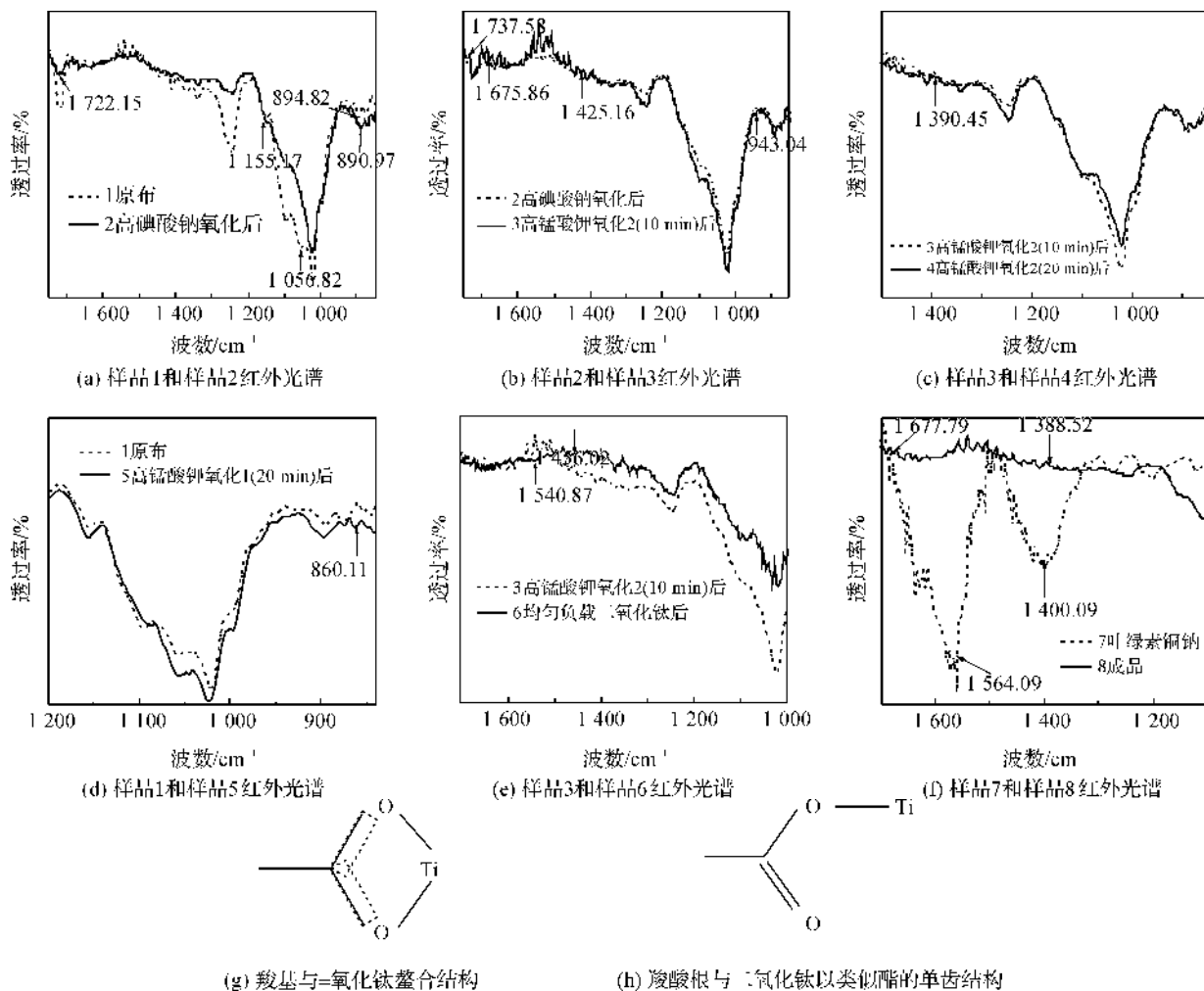


图 8 样品的 ATR 红外光谱图和相关的结合方式

## 2.7 XRD 图分析

原布和成品的 XRD 曲线见图 9。由图 9 可见, 原布与成品的曲线整体形状大致相同, 结晶度有所降低, 经处理的材料出现弱小的新峰,  $25.58^\circ$  位置是锐钛矿的特征峰。说明对材料的氧化处理在一定程度上深入到了材料的定型区, 降低了材料的结晶度,

同时也印证了上述参数选择的合理性。在满足所需的前提下(力学性能, 光催化性能等), 可选择合适的参数值。锐钛矿特征峰的出现, 以及上述实验结果表明二氧化钛是以化学键(整合结构)的方式负载在氧化处理后的材料表面。

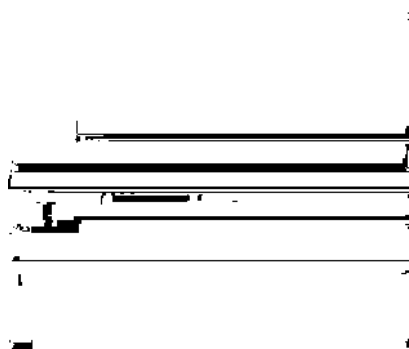


图9 原布和成品的XRD曲线

### 3 结论

二氧化钛和纤维,及叶绿素铜钠和二氧化钛之间以化学键方式结合;二氧化钛较均匀地负载在氧化处理后的纤维材料上。通过醛基含量测定,并综合考虑产率,得到较合理的高碘酸钠氧化参数:高碘酸钠浓度 0.05 mol/L;40 ℃,4 h;60 ℃,40 min。通过 K/S 值优选得到工艺参数:40 ℃下高锰酸钾(0.4 mol/L)氧化时间为 20 min;二氧化钛处理时需超声 2 次;50 mL 去离子水中二氧化钛和叶绿素铜钠的含量分别为 0.0120 g 和 0.0100 g;敏化时间为 10 h。应用此工艺制备的材料,可以进一步研究具有高回收率且响应可见光的二氧化钛材料。

#### 参考文献:

- [1] 郑希,田森林. 室内空气甲醛治理措施研究进展[J]. 四川环境,2015,34(4):142-145.
- [2] 王淑勤,姚尽丰,杨炜明. 氮钒共掺 TiO<sub>2</sub> 的表征及其对甲醛的可见光催化性能[J]. 功能材料,2015,46(17):17087-17091.
- [3] 邓月,蔡舒雅,魏光涛,等. 用于降解室内挥发性有机物的 TiO<sub>2</sub> 光催化材料的改性研究进展[J]. 材料导报,2015,29(2):25-29.
- [4] 王双志,王帅杰,成星星,等. 可见光下掺铁二氧化钛薄膜降解室内苯的研究[J]. 中国环境管理干部学院学报,2014,24(2):48-50.
- [5] 郭莉,王丹军,付峰,等. 叶绿素铜敏化二氧化钛光催化剂的合成及性能研究[J]. 江西农业大学学报,2010,32(4):819-823.
- [6] LI L L, DIAU E W. Porphyrin-sensitized solar cells [J]. Chemical Society Reviews,2013,42(1):291-304.
- [7] 吴晓杰,迟红训,黄凤远. 纤维素选择性氧化制备二醛纤维素[J]. 辽东学院学报(自然科学版),2014,21(4):233-235.
- [8] 赵希荣,夏文水. 高碘酸钠氧化棉布纤维反应条件的研究[J]. 纤维素科学与技术,2003,11(3):17-21,34.
- [9] 吴迪,沈珍,薛兆历,等. 卟啉类光敏剂在染料敏化太阳能电池中的应用[J]. 无机化学学报,2007,23(1):1-14.
- [10] THOMAS J M, GERALD J M, BRIAN W P, et al. Molecular-level electron-transfer and excited-state assemblies on surfaces of metal-oxides and glass[J]. Inorganic Chemistry,1994,33(18):3952-3964.
- [11] MARTE R L, OWENS M L. Rapid determination of carbonyl content in acrylonitrile [J]. Analytical Chemistry,1956,28(8):1312-1314.
- [12] MILLER F A, WILKINS C H. Infrared spectra and characteristic frequencies of inorganic ions [J]. Analytical Chemistry,1952,24(8):1253-1294.
- [13] DEACON G B, PHILIPS R J. Relationships between the carbon-oxygen stretching frequencies of carboxylate complexes and the type of carboxylate coordination[J]. Coordination Chemistry Reviews,1980,33(3):227-250.

## Study on Preparation Technology of Oxycellulose Coated with Titanium Dioxide

ZHU Yajuan<sup>a</sup>, WANG Jinqian<sup>a</sup>, GE Yanfang<sup>a</sup>, ZHU Kunpeng<sup>a</sup>, LI Wanwan<sup>a</sup>  
(a. Collage of Materials and Textiles; b. School of Civil Engineering and Architecture, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China)

**Abstract:** Sodium periodate was used to oxidize cellulose selectively, and potassium permanganate was applied to oxidize it further to gain dicarboxyl cellulose oxidized partially. Then, titanium dioxide was coated in titanium dioxide suspension by ultrasonic processing. Finally, it was soaked for some time in the sodium copper chlorophyll solution to gain cellulosic material coated with titanium dioxide. Reasonable parameter values are obtained as follows through the experiment: the concentration of sodium periodate (0.05 mol/L), cellulose oxidation (40 ℃, 4 h; 60 ℃, 40 min), potassium permanganate (0.4 mol/L; 40 ℃, 20 min), ultrasound treatment twice, titanium dioxide content (0.0120 g/50 mL deionized water), sodium copper chlorophyll content (0.0100 g/50 mL deionized water), and sensitization time (10 h). By the analyses of FTIR, SEM and XRD, we are sure that titanium dioxide can be coated evenly on the nonwoven fabric, and its surface is sensitized by sodium copper chlorophyll.

**Key words:** sodium periodate; potassium permanganate; oxycellulose; titanium dioxide; sodium copper chlorophyll

(责任编辑:张祖尧)