

文章编号: 0253-9721(2008)02-0060-04

纳米羟基磷灰石对光催化棉织物的保护性能

黄龙全, 徐英莲, 傅雅琴

(浙江理工大学 先进纺织材料与制备技术教育部重点实验室, 浙江 杭州 310018)

摘要 为提高棉纤维的光学稳定性, 利用纳米羟基磷灰石(HAP)作为棉纤维的保护剂, 对棉针织物进行功能性后整理。根据扫描电镜对比实验和红外光谱的测试结果, 研究纳米 HAP 与棉纤维的结合机制, 优选 HAP 分散体系与棉纤维结合的最佳工艺条件; 纳米 HAP 在水中形成分散体系, pH 值为 12.30 时, 可使纳米 HAP 致密、均匀地分布于棉纤维上; 实验证明, 在紫外线照射时纳米 HAP 对棉织物具有良好的保护作用, 吸附有纳米 HAP 的棉织物, 在 TiO_2 光催化作用中, 顶破强力平均可提高约 24.51%。

关键词 纳米羟基磷灰石; 羟基结合; 光催化剂; 保护性能; 棉织物

中图分类号: TS 195.5 文献标识码: A

Protection study of cotton fabrics with nano-hydroxyapatite in photocatalysis

HUANG Longquan, XU Yinglian, FU Yaqin

(The Key Laboratory for Advanced Textile Materials and Manufacturing Technology, Ministry of Education, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou, Zhejiang 310018, China)

Abstract To promote photo-stability of cotton fiber and protect it, nano-hydroxyapatite (HAP) was used to finish the cotton fabrics functionally. According to the results of contract SEM and IR experiments, the article analyzed the process of combining cotton fiber with nano-hydroxyapatite, selected the optimum conditions: nano-hydroxyapatite was dispersed in water and adjusted pH to 12.30 with ammonia, it could be distributed on cotton fiber evenly and compactly. The experiments turned out that the finished cotton fabrics with HAP had good protection effect in TiO_2 photocatalysis, and its bursting strength was 24.51% higher than that without nano-hydroxyapatite at the same condition of UV damage.

Key words nano-hydroxyapatite; hydroxy combining; photocatalyst; protection property; cotton fabric

在纺织品中添加纳米 TiO_2 光催化剂是解决家居环境问题的一个有效途径。其特点是只要有光源, 即可不断分解吸附在纺织品上的臭味有机成分, 使臭味消除, 同时该分解作用无吸附饱和性, 可以长期起到除臭、抗菌作用。文献[1]指出, 具有未成键孤对电子的有机官能团可以被活化, 发生 TiO_2 光催化氧化反应, 也可发生脱氢、氧化或者氧化裂解, 所以如在棉纤维上直接添加纳米 TiO_2 光催化剂, 容易造成棉纤维上的羟基氧化裂解, 可导致纤维老化, 影响纤维性能。在纳米 TiO_2 光催化反应中如何保护或减少纤维本身受到损伤是目前研究的一个重大课题。

羟基磷灰石 (Hydroxyapatite, 简称 HAP), 化学组成为 $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, 是一种具有羟基的无机物, 是动物骨骼的主要无机组成部分, 具有稳定性好、无污染, 与无机物和棉纤维都有较强的结合牢度等特点。从理论上分析, HAP 可以吸附在棉纤维表面, 作为 TiO_2 光催化剂的载体。本文采用接枝法将纳米 HAP 结合到棉织物上, 使它们的羟基之间形成氢键, 从而减少棉纤维分子结构中未成键孤对电子的数量, 提高棉纤维对光照射的稳定性, 即在 TiO_2 光催化反应中, HAP 具有保护棉纤维本身不因光催化反应而产生分解。为提高 HAP 对棉纤维的保护性, 本文对纳米 HAP 微粒的分散性、羟基之间的结合特

收稿日期: 2007-04-04 修回日期: 2007-07-03

作者简介: 黄龙全(1976-), 男, 硕士生。研究方向为现代纺织技术及新产品。徐英莲, 通讯作者, E-mail: xy16000@126.com.
©1994-2016 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

性进行系统研究, 并通过棉织物在光催化反应后顶破强力下降程度实验, 验证了在光催化反应中纳米 HAP 对棉织物具有保护作用。

1 实验部分

1.1 材料

原棉纤维; 纯棉白针织面料; 自制纳米 HAP (粒度约30 nm); 无水乙醇; 氨水; 甲醛(分析纯); 德国 AEROSIL TiO₂ P25 纳米粉体(粒度约21 nm)。

1.2 仪器

JSM-5610LV 型扫描电子显微镜; Spectrum One Version B 型傅里叶红外光谱分析仪; HHS-21-6 型电热式恒温水浴锅(箱); Sartorius 电子天平(最大称量为110 g, 精度0.000 1 g); SY3100DH 型超声波清洗器; DHG-9123C 型全自动电脑干燥箱; Tricolor PA0/A1 型轧车; TN2340 型紫外线辐照仪; Agilent Technologies 6890N 型气相色谱仪; YG065 电子式织物强力仪。

1.3 样品制作工艺路线

样品甲: 棉纤维(或棉织物)脱胶除杂→HAP 分散体系浸泡→洗涤→晾干→烘焙 1→TiO₂ 分散体系浸泡→浸轧→烘焙 2→紫外光照射→样品性能测试。

样品乙: 棉纤维(或棉织物)脱胶除杂→TiO₂ 分散体系浸泡→浸轧→烘焙 2→紫外光照射→样品性能测试。

1.4 实验工艺条件

1.4.1 纳米 HAP 的吸附工艺

为了提高纳米 HAP 微粒的分散性和对棉纤维的吸附性能, 本文选择多种分散剂进行实验。结果表明, 采用极性较强的无水乙醇、水等溶剂效果较好, 而且不会影响后面的实验效果。

实验中进一步对无水乙醇、蒸馏水的效果和分散体系的 pH 值对吸附效果的影响进行了研究。HAP 分别在无水乙醇和蒸馏水中形成分散体系, 在超声波清洗器中40 °C条件下振荡10 min(振荡频率55 kHz), 使之分散均匀, 再将棉纤维(或棉织物)在30 °C左右的 HAP 分散体系中浸泡12 h以上, 使二者之间充分吸附, 用蒸馏水洗去在棉纤维(或棉织物)上机械沉积的纳米 HAP, 然后经过烘焙 1 使 HAP 与棉纤维相互结合。

烘焙条件选择的依据: 在保证 HAP 与棉纤维的

结合牢度的基础上, 要防止棉纤维受损。棉纤维在120 °C烘焙5 h以上, 纤维开始发黄; 在150 °C以上, 纤维将分解^[2]。本文实验中烘焙 1 选择试样在120 °C条件下烘焙4 h, 促进 HAP 在棉纤维上的接枝作用; 烘焙 2 选择100 °C条件下烘焙2 h, 增强 TiO₂ 纳米颗粒在棉纤维上的吸附效果。

不同 pH 值的 HAP 分散体系的配置: 用氨水调节 HAP/蒸馏水分散体系的 pH 值, 使之分别为10.90、11.50、12.30, 进行 HAP 分散体系的浸泡吸附实验, 方法同上。

1.4.2 TiO₂ 沉积浸轧工艺

为防止 TiO₂ 纳米微粒聚集, 选用质量分数为20%的酒精溶液为溶剂, 形成质量分数为1%的 TiO₂ 分散体系。为保证 TiO₂ 纳米粒子在样品上分布均匀、致密, 样品放入 TiO₂ 分散体系中后, 再将整个体系经40 °C恒温超声波清洗器振荡10 min(振荡频率55 kHz), 三浸三轧(浸轧条件: 压力29.4 N/cm², 转速600 r/min), 每浸轧1次, 样品和 TiO₂ 分散体系在40 °C恒温超声波清洗器中振荡1次。

1.5 实验效果的检测

样品甲、乙分别在强度为10 400 μW/cm²的紫外光中照射2、4、6、8 h后进行检测。

TiO₂ 的光催化活性: 纯棉织物和样品乙分别在紫外光照射条件下分解甲醛后, 测定气体的气相色谱, 验证 TiO₂ 的光催化活性。

HAP 对棉纤维的保护性: 样品甲、乙在相同紫外线照射条件下分解甲醛, 分别测试织物的顶破强力, 考察 HAP 对棉纤维的保护性能。

2 结果与讨论

2.1 分散体系对棉纤维吸附 HAP 的影响

把功能性纳米材料均匀并牢固地固着在棉等天然纤维织物上是纳米技术在纺织后整理应用的难点之一^[3-4]。HAP、水和乙醇都是具有极性的羟基, 根据相似相溶原理, 理论上它们相互之间有很好的分散性。首先, 用无水乙醇和水作为分散剂进行实验, 纳米 HAP 吸附在棉纤维上的 SEM 照片如图1所示。

可以看出, 图1(a)中 HAP 在棉纤维上的吸附分布稀疏, 不均匀; 图1(b)中 HAP 在棉纤维上的吸附不均匀, 但要比图1(a)中的分布稠密。二者相比较而言, 水作为分散剂要优于无水乙醇。主要是由于无水乙醇极性弱于水, 容易挥发, 对棉纤维和 HAP

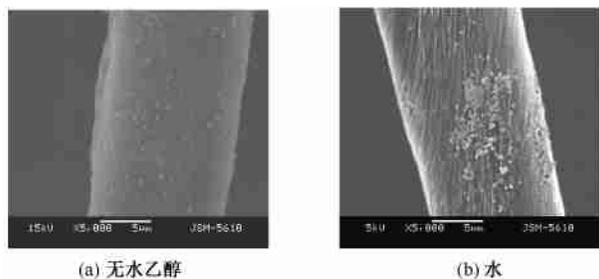


图 1 不同分散体系中 HAP 在棉纤维上的吸附

Fig. 1 Adsorption of HAP on cotton in different dispersoids.

(a) Alcohol dispersoid; (b) Water dispersoid

的亲合力较弱, 不易于棉纤维的溶胀和 HAP 的分散, 而且无水乙醇有较强的夺水与之共溶的能力, 能够脱出 HAP 表面的吸附水而取代之^[5] 建立起平衡, 从而降低了 HAP 与棉纤维界面的吸附水含量, 减少了 HAP 与棉纤维之间的结合机会。

2.2 pH 值对 HAP 在棉纤维上吸附的影响

纳米 HAP 在无水乙醇中的饱和分散体系 pH 值为 8.61, 而在水中为 10.90。从上面结果分析可知, 分散体系的 pH 值可能对纳米 HAP 的吸附效果有影响, 而且棉纤维在碱性环境中稳定性较好, 因此, 用氨水调节纳米 HAP 在水分散体系中的 pH 值为 11.50、12.30 进行对比实验。棉纤维吸附纳米 HAP 的扫描电镜照片如图 2 所示。

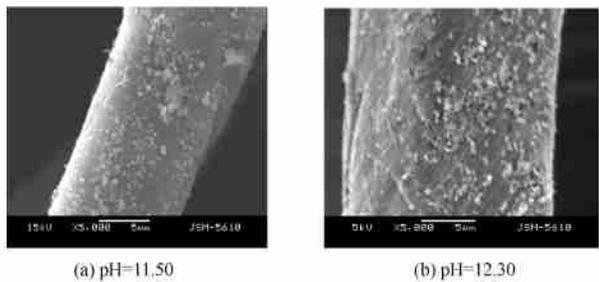


图 2 不同 pH 值条件下 HAP 在棉纤维上的吸附

Fig. 2 Adsorption of HAP on cotton at different pH value

比较发现, 图 2(b) 中的 HAP 在棉纤维上的分布比图 2(a) 中的分布均匀得多, 并且分布密度也大很多。再结合图 1 可知, 随着 pH 值从 10.90、11.50 到 12.30 的逐渐增大, HAP 在棉纤维上的分布也逐渐趋于稠密和均匀。主要是由于分散体系 pH 值增大, 体系的 OH⁻ 数量增多。由于 OH⁻ 有很强的亲水性, 它与纤维素结合时, 有大量的水分子被带入纤维内部(非结晶区), 使纤维膨胀。随着 pH 值的提高, 棉纤维内外 OH⁻ 的浓度差逐渐加大, 不仅在棉纤维的表面吸附量增加(图 1、2), 而且促使 HAP 向棉纤维的内部转移渗透, 增强了 HAP 与棉纤维的吸附能力。

2.3 羟基之间结合的验证

纳米 HAP 和棉纤维分子间均存在大量的羟基(-OH), 二者在达到吸附平衡以后, 它们的分子之间会形成大量的氢键, 形成稳定的吸附。而在加热烘焙过程中, 在强大的能量作用下, 分子发生重排, 有利于形成数量更多的氢键, 甚至羟基之间脱水, 纳米 HAP 和棉纤维分子聚合形成更加牢固的结合。

为验证经过上述处理后有氢键的存在, 对未经处理的纯棉纤维和实验样品进行红外光谱对比实验, 其红外光谱图如图 3 所示。

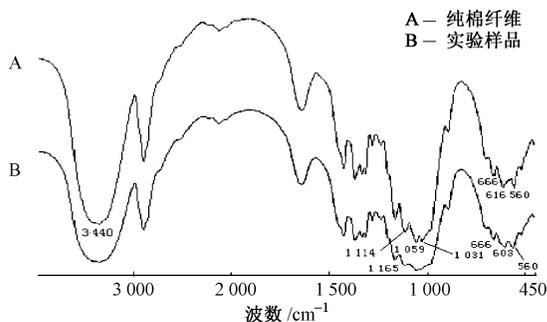


图 3 纯棉纤维和实验样品的红外图谱

Fig. 3 IR spectrums of pure cotton and sample fiber

图 3 中, 实验样品在 1 057 cm⁻¹ 处和纯棉纤维在 1 059 cm⁻¹ 处相比, 振动谱带波形发生变化并且向低波数方向发生位移, 表明棉纤维和 HAP 的羟基之间形成了氢键^[6]。除此之外, 实验样品在 603 cm⁻¹ 处出现了纯棉纤维所没有的 PO₄³⁻ 谱带。纯棉纤维图谱中 1 165 cm⁻¹、1 059 cm⁻¹、1 031 cm⁻¹ 峰值处为 -OH 的弯曲振动带, 而在相应的波数范围内, 实验样品的振动谱带强度和波形发生了变化, 主要是由于棉纤维上的羟基在浸泡和烘焙过程中结合了 HAP, 减少了棉纤维大分子羟基的自由弯曲振动所致。同时也证实了图 1、2 扫描照片中 HAP 在棉纤维表面上的吸附并不是简单的机械沉积。

2.4 光催化对甲醛分解及织物强力的影响

为验证棉织物浸轧纳米 TiO₂ 光催化剂能对甲醛气体有分解效果和 HAP 在该反应中的保护作用, 本文采用在 30 mL 的 A、B、C 试管中, 分别放入规格为 10 cm × 1.5 cm 相同质地的纯棉织物、样品甲和乙织物, 同时用滴定管向 3 只试管中滴入 1 滴甲醛 (37.0% ~ 40.0%) 后密封, 在相同紫外线强度 10 400 μW/cm² 条件下照射 2 h 后, 分别抽取 A、B、C 瓶中的气体 0.2 mL 对 CO₂ 进行色谱分析^[7], 气相色谱峰面积值分别为 0.7 186 055、7 578 669。

由 A 瓶中 CO₂ 气相色谱峰面积增加可以得知:

在强烈紫外线照射下, 棉织物和甲醛几乎不被分解, 但是添加 TiO_2 光催化剂后棉织物和甲醛很大程度被分解而形成 CO_2 , 使 B、C 瓶中 CO_2 的量增加; 说明样品乙表面的 TiO_2 光催化剂具有加速甲醛和棉纤维分解的效果, 即样品乙表面吸附的少量纳米 TiO_2 在甲醛和棉纤维分解中起了光催化作用。而 C 瓶中 CO_2 峰面积又比 B 瓶中 CO_2 峰面积有明显的增加, 用以上实验数据进行估算, CO_2 峰面积差值 392 614 就是由织物表面运用 HAP 后, 在光催化作用中棉纤维因保护而减少的 CO_2 量, 因此棉纤维得到了有效的保护。

根据纳米 TiO_2 光催化原理分析, 纳米 TiO_2 光催化剂的存在可能促使棉纤维的氧化裂解^[1]。为此本文选用与棉纤维具有较强吸附作用、性能稳定的无机物纳米 HAP 作为纳米 TiO_2 的载体, 保护棉纤维免遭纳米 TiO_2 光催化分解, 其中甲样品将能够起到这种作用。为测试纳米 HAP 对棉纤维的保护效果, 将相同面积的样品甲、乙织物分别悬挂于 2 只相同体积的 5 L 锥形瓶中, 然后再用滴定管向锥形瓶中滴入 10 滴甲醛分析纯后密封, 在相同强度和时间的紫外线照射条件下分解甲醛气体, 之后对分解甲醛气体后的样品织物进行弹子强力顶破实验, 样品甲、乙经过分解甲醛后的强力变化如图 4 所示。

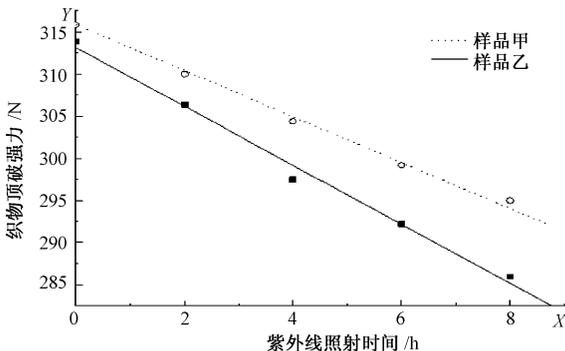


图 4 样品的顶破强力随紫外线照射时间的变化

Fig. 4 Relation between bursting strength with time

图中每个顶破强力值均为 5 次实验的平均值。对实验数据进行线性回归分析, 可以求出各自的线性回归方程, 样品甲、乙的强力变化方程分别为:

$$Y_{\text{甲}} = 315.378 - 2.624X_{\text{甲}}$$

$$Y_{\text{乙}} = 313.172 - 3.476X_{\text{乙}}$$

样品甲的顶破强力始终高于样品乙, 这主要是样品甲吸附了纳米 HAP, 增加了织物本身强力的缘故。根据以上方程式斜率 $K_{\text{甲}}$ 和 $K_{\text{乙}}$ 的大小, 可以判断样品甲的强力减少程度比样品乙要缓和得多,

也就是纤维在光催化过程中的受损程度小。纳米 HAP 的运用在光催化反应中对棉纤维起到了很好的保护作用, 其保护效果提高率 u 为:

$$u = \frac{||K_{\text{甲}}| - |K_{\text{乙}}||}{|K_{\text{乙}}|} \times 100\% = \frac{0.852}{3.476} \times 100\% = 24.51\%$$

在光催化反应中纳米 HAP 对棉纤维起到了很好的保护作用, 保护机制主要是 HAP 的羟基与棉纤维的羟基之间以形成氢键的方式相互结合, 减少棉纤维有机官能团—OH 中的未成键孤对电子的影响, 从而抑制了在光催化反应中对棉纤维的损伤; 另一方面, 由于纳米 HAP 在棉纤维表面的吸附, 形成包覆作用, 减少了纳米 TiO_2 光催化剂与棉纤维的直接接触, 也就减少了光催化反应对棉纤维的损伤。

3 结 论

1) 纳米 HAP 在水分散体系中, 氨水调节 pH 值为 12.30 左右, 可使纳米 HAP 更均匀、致密的分布于棉纤维上。

2) HAP 与棉纤维在 $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ 烘焙 4 h 后, 二者羟基之间能以氢键的方式相互结合。

3) 在紫外线强度 $104.00\ \mu\text{W}/\text{cm}^2$ 条件下照射 2 h 后, 纳米 TiO_2 光催化剂的运用能加强甲醛和棉织物的分解, 并且 HAP 的运用可减少棉纤维在该反应中的分解。

4) 在光催化反应中纳米 HAP 对棉织物具有良好的保护作用, 顶破强力平均可提高约 24.51%。

FZXB

参考文献:

- [1] 张金龙, 陈锋, 何斌. 光催化[M]. 上海: 华东理工大学出版社, 2004: 140.
- [2] 姚穆, 周锦芳, 黄淑珍, 等. 纺织材料学[M]. 2 版. 北京: 中国纺织出版社, 2000: 250.
- [3] 刘今强, 邵建中, 张玲玲, 等. 纳米材料在棉织品上的固着技术[J]. 纺织学报, 2006, 27(9): 5—8.
- [4] 李玲, 向航. 功能材料与纳米技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2002: 7.
- [5] 王志强, 马铁成, 韩趁涛, 等. 湿法合成纳米羟基磷灰石粉末的研究[J]. 无机盐工业, 2001, 33(1): 3—5.
- [6] 沈玉华, 杨展澜, 吴瑾光. 牛血清白蛋白-羟基磷灰石难溶性复合物的 FT-IR 光谱研究[J]. 北京大学学报: 自然科学版, 1999, 35(4): 431—435.
- [7] GB/T 18204.24—2000. 公共场所空气中二氧化碳测定方法[S].