

纳米 TiO₂/涤纶海岛丝针刺无纺布光催化复合材料的制备及性能

胡海霞^{1,2}, 朱曜峰¹, 董余兵¹, 傅雅琴^{*1}

(1. 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, 杭州 310018; 2. 浙江工业职业技术学院, 绍兴 312000)

摘要: 以德固赛 P25 纳米 TiO₂ 为光催化材料、去离子水为介质, 分别以十二烷基硫酸钠(SDS)、十二烷基苯磺酸钠(DBS)、聚乙烯吡咯烷酮(PVP)、十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)、聚丙烯酸钠(PAAS)为分散助剂, 制得系列纳米 TiO₂ 光催化分散液。用纳米 TiO₂ 光催化分散液对涤纶海岛丝针刺无纺布(PFN-NWF)进行二浸二轧后整理, 得到 TiO₂ 负载的 PFN-NWF(TiO₂/PFN-NWF)光催化复合材料。采用激光粒度仪、TEM、SEM、拉伸、透气等表征测试, 通过静置、光催化降解辣椒油和甲醛溶液等方法评价。结果表明: 分散助剂自身的酸碱属性及分子结构对纳米 TiO₂ 分散体系有重要影响, 其中 PAAS 分散效果最佳; 纳米 TiO₂ 在 PFN-NWF 上包覆均匀, 负载率为 4.79%, 负载牢度高; 自然光照射 60 min, 试样上 2 mL 油污达到完全自清除效果; 300 W 氙灯照射 2 h, TiO₂/PFN-NWF 光催化复合材料试样对甲醛的降解率达到 95.98%, 5 次循环使用后, 降解率为 90.19%。

关键词: 纳米 TiO₂; 海岛丝针刺无纺布; 分散; 复合材料; 光催化

中图分类号: TB332 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-3851(2018)11-3172-08

Preparation and properties of photocatalytic composites of nano TiO₂/polyester sea-island filament needle punched nonwoven

HU Haixia^{1,2}, ZHU Yaofeng¹, DONG Yubing¹, FU Yaqin^{*1}

(1. Key laboratory of Advanced Textile Materials and Manufacturing Technology of Ministry of Education, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China; 2. Zhejiang Industry Polytechnic College, Shaoxing 312000, China)

Abstract: A series of nano TiO₂ photocatalytic dispersed solutions were prepared by using deionized water as a medium, sodium dodecyl sulfate (SDS), sodium dodecyl benzene sulfonate (DBS), polyvinylpyrrolidone (PVP), cetyl trimethyl ammonium bromide (CTAB), polyacrylic acid sodium (PAAS) surfactant as the dispersant, respectively. The TiO₂ dispersed solutions were used as a finishing agent for the polyester sea-island filament needle punched nonwoven (PFN-NWF) to prepare TiO₂/PFN-NWF photocatalytic composites through the twice dip-padding technique. The morphology, structure and properties of TiO₂ solutions and TiO₂/PFN-NWF photocatalytic composites were investigated. The capsaicin and formaldehyde solution was used as a model contaminant to evaluate the photocatalytic activity of the TiO₂/PFN-NWF composites. The results indicate that the dispersion system of TiO₂ significantly affected by acidity-basicity of solution and dispersant, and the dispersivity of TiO₂ solution can be effectively improved by addition of PAAS. The TiO₂ is well immobilized on the surface of PFN-NWF and has good load fastness, the load rate of TiO₂/PFN-NWF composites could be achieved 4.79%. The TiO₂/PFN-NWF composites also have excellent catalytic performance. The capsaicin (2 mL) drops on the surface of TiO₂/PFN-NWF composites can be completely degraded under natural light irradiation for 60 min. The degradation ratio of formaldehyde is 95.98% under xenon lamp (300 W) irradiation for 3 h, and this ratio is remained above 90.19% after five cycles.

Keywords: nano TiO₂; sea-island filament needle punched nonwoven; dispersion; composites; photocatalytic

收稿日期: 2017-11-10; 录用日期: 2018-01-19; 网络出版时间: 2018-02-05 16:07

网络出版地址: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20180202.002>

基金项目: 浙江省自然科学基金(Y406310); 浙江省大学科技创新活动计划暨新苗人才计划(2016R445001)

通讯作者: 傅雅琴, 博士, 教授, 博士生导师, 研究方向为纺织复合材料及复合技术 E-mail: fyq01@zstu.edu.cn

引用格式: 胡海霞, 朱曜峰, 董余兵, 等. 纳米 TiO₂/涤纶海岛丝针刺无纺布光催化复合材料的制备及性能[J]. 复合材料学报, 2018, 35(11): 3172-3179.

HU Haixia, ZHU Yaofeng, DONG Yubing, et al. Preparation and properties of photocatalytic composites of nano TiO₂/polyester sea-island filament needle punched nonwoven[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2018, 35(11): 3172-3179 (in Chinese).

纳米 TiO₂ 具有性质稳定、光催化活性高、无毒无害、光照后不发生光腐蚀等优点,在半导体材料中扮演着重要的角色,也是人们一直研究的热点^[1-2]。TiO₂ 有三种结晶形态:锐钛矿型、金红石型和板钛矿型^[3]。由于板钛矿的晶型不稳定,人们将更多的视线集中在锐钛矿和金红石上。尽管锐钛矿和金红石型的 TiO₂ 具有各自的性质优势,研究发现将两者按照一定比例混合得到的混晶型比任何一种单一晶型的 TiO₂ 具有更好的光催化反应活性^[4-7]。半导体光催化反应是指半导体材料在光激发下产生光生空穴 h⁺ 和光生电子 e⁻,进而与吸附在催化剂表面的物质发生一系列化学反应^[8]。P25 纳米 TiO₂ 为混晶结构,锐钛矿成分占比比例较大,金红石只占少数比例,比例约为 80:20。由于混晶结构材料中存在锐钛矿和金红石两种不同晶相,这种混晶结构可以促进电子-空穴对的有效分离,抑制其复合从而对提高光催化活性起到积极作用^[9]。然而半导体在实际应用中,由于纳米 TiO₂ 粉体表面能高、比表面积大、表面配位不足等特性,在水中容易团聚,阻碍了颗粒对入射光的吸收,降低了光能的利用率和光催化反应活性。为了更加充分利用纳米 TiO₂ 的优良特性,需要找到合适的分散剂对纳米 TiO₂ 微粒进行改性^[9]。程冰等^[10]选取几种无机、有机分散剂对 TiO₂ 在水中的分散行为进行了比较,分散测试得出以质量比为 1:1 混合的三聚磷酸钠和十六烷基三甲基季铵盐为复合分散剂具有最佳的分散效果,分散率在 70%左右。蒋鑫等^[11]采用硅烷偶联剂和钛酸酯偶联剂对 TiO₂ 进行表面改性,制备了有良好光催化性能的 TiO₂ 涂布膜。近年来,将纳米材料应用于织物开发高附加值功能性纺织品也成为一种趋势和热点,研究者将纳米 TiO₂ 负载于纤维或织物上,制造出拥有防紫外线、自清洁和抗菌功能的多功能产品^[12-16]。

在前人研究的基础上,本文依据电空间电稳定机制,通过采用常规的表面活性剂和简单分散工艺,制备稳定分散的 P25 纳米 TiO₂ 粉体光催化剂,并选用具有极强吸附性能的超细涤纶海岛丝针刺无纺布(PFN-NWF)作为基体,采用二浸二轧简单后整理工艺制备具有良好、稳定的光催化功能性 TiO₂/PFN-NWF 复合材料,制备的 TiO₂/PFN-NWF 复合材料可应用汽车内饰织物、室内地毯等,经自然光照射可达到降解油污和甲醛等

功效。

1 实验材料方法

1.1 原材料

涤纶海岛丝针刺无纺布(PFN-NWF, 189 m²/g, 广州市溢羨无纺布有限公司);德固赛 P25 纳米 TiO₂(锐钛型与金红石型之比约为 80:20,粒径为 20~25 nm,上海江沪钛白化工制品有限公司);十二烷基苯磺酸钠(DBS)、聚乙烯吡咯烷酮(PVP,平均分子量为 1 300 000)、十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)、十二烷基硫酸钠(SDS)、聚丙烯酸钠(PAAS, 50%水溶液),以上化学试剂均购于上海麦克林生化科技有限公司;去离子水,实验室自制。

1.2 试样制备

1.2.1 纳米 TiO₂ 分散液制备

称取 0.2 g 分散助剂加入到 200 mL 的去离子水中,手动搅拌溶解后,加入 0.2 g 纳米 TiO₂ 粉体;将混合液用磁力搅拌器(搅拌速度为 50 r/min)搅拌 30 min;将搅拌均匀后的悬浮液置于超声波细胞粉碎机中,功率为 60 kHz,超声作用 10 min,将采用五种不同分散助剂分散的纳米 TiO₂ 整理液在相同条件下放入不同的密封试剂瓶中,将刚制备好的分散液情况以及静置 7 天、30 天后分散液的沉淀和整体浓度变化情况进行如实记录,并对分散液起始情况和静置 30 天后分散液的实际状态进行拍照说明。

1.2.2 TiO₂/PFN-NWF 复合材料制备

先将无纺布试样按照 GB/T 8629—2001^[17] 标准进行净洗、烘干,用电子天平对需要整理的无纺布试样进行称重、记录;在室温下将试样浸渍到已制备好的纳米分散液中,浴比为 1:20,浸渍时间为 5 min;将浸渍后的试样放在小轧车上,两浸两轧,轧液率为 70%;然后将试样在 150℃ 的自动定型烘烘干机预烘 2 min,最后在 90℃ 电热鼓风干燥箱中烘干,即可得到纳米 TiO₂/PFN-NWF 复合材料。

1.3 表征测试

用日本电子株式会社生产的 JEM-3010 型 TEM 对分散前后的纳米 TiO₂ 粉体进行表征,并用英国马尔文 Mastersizer 2000 激光粒度分析仪对以 PAAS 作为分散剂的分散液中纳米 TiO₂ 粒径进行评价;使用日本日立公司的 S-4800 型

FESEM 对所制备 $\text{TiO}_2/\text{PFN-NWF}$ 复合材料的表面微观结构进行表征; 利用锡莱亚太拉斯(深圳)有限公司 H10K-T 型万能材料试验机, 按照 FZ/T 60005—1991^[18] 对 PFN-NWF 试样整理前后进行力学性能测试; 采用温州际高检测仪器有限公司 YG(B)461E-II 型全自动织物透气性能测试仪, 按照 GB/T 5453—1997^[19] 进行试样透气性能测试分析。

1.4 纳米 TiO_2 负载牢度分析

将 PFN-NWF 无纺布清洗干净放入烘箱 80°C 烘干 24 h 称得其干重记为 W_1 ; 待 PFN-NWF 无纺布负载纳米 TiO_2 粒子膜后再称得其干重记为 W_2 ; 再将负载后的 $\text{TiO}_2/\text{PFN-NWF}$ 复合材料试样置于盛有去离子水的烧杯里用超声波分散仪以 40 kHz 超声振荡 30 min, 取出用去离子水反复冲洗后放入烘箱 80°C 烘干 24 h 称得其干重记为 W_3 ; 最后进行纳米 TiO_2 负载牢度的计算分析。

1.5 光催化评价

以辣椒红油作为目标降解物, 将 2 mL 油污分

别滴在整理前和整理后的两块 PFN-NWF 试样上 ($3\text{ cm}\times 5\text{ cm}$), 采用自然光进行照射, 每隔 20 min 进行采样拍摄观察, 对 $\text{TiO}_2/\text{PFN-NWF}$ 复合材料光催化性自清洁性能进行表征。依据 GB 18401—2010^[20], 采用甲醛溶液作为目标降解物, 将未整理 PFN-NWF 试样和经过光催化整理的 $\text{TiO}_2/\text{PFN-NWF}$ 复合材料试样用甲醛溶液浸泡处理后, 采用 300 W 氙灯对其进行 2 h 照射, 并测试对比其照射前后织物试样中的甲醛浓度。

2 结果分析与讨论

2.1 纳米 TiO_2 分散效果

表 1 为相同分散条件下不同分散助剂静置不同时间的 TiO_2 分散效果, 图 1 为纳米 TiO_2 分散液实际状态照片。可见, 五种不同的分散助剂中, PAAS 作为分散助剂时, 纳米 TiO_2 分散液的分散效果最好, 静置 30 天后, 除了瓶底出现极少沉淀之外(五种分散液中最少), 纳米 TiO_2 分散液仍然保持纳米颗粒分散均匀, 整体浓度未出现明显分层

表 1 相同分散条件下不同分散助剂的 TiO_2 分散效果

Table 1 TiO_2 dispersion effects of different dispersants under the same process condition

Dispersant	Initial states	Solutions standing for 7days	Solutions standing for 30days
SDS	TiO_2 is uniformly dispersed in solution and large amounts of foam is formed	Solution has a lot of TiO_2 precipitation, and the upper layer is transparent liquid	Most of TiO_2 is precipitate in the bottom and the upper layer is mostly transparent
DBS	TiO_2 is uniformly dispersed in solution and amounts of foam is formed	Solution has a little of TiO_2 precipitation with concentration gradient obviously	Solution has a lot of TiO_2 precipitation, and the upper layer is transparent liquid
PVP	TiO_2 is uniformly dispersed in solution	Solution has a very little of TiO_2 precipitation with concentration gradient	Solution has a little of TiO_2 precipitation with concentration gradient obviously
CTAB	TiO_2 is uniformly dispersed in solution	Solution stabilization and has a very little of TiO_2 precipitation	Solution has a very little of TiO_2 precipitation with concentration gradient
PAAS	TiO_2 is uniformly dispersed in solution	TiO_2 is uniformly dispersed in solution	TiO_2 is still uniformly dispersed but a little of precipitation in solution

Notes: SDS—Sodium dodecyl sulfate; DBS—Sodium dodecyl benzene sulfonate; PVP—Ployvinylpynolidone; CTAB—Cetyl trimethyl ammonium bromide; PAAS—Polyacrylic acid sodium.

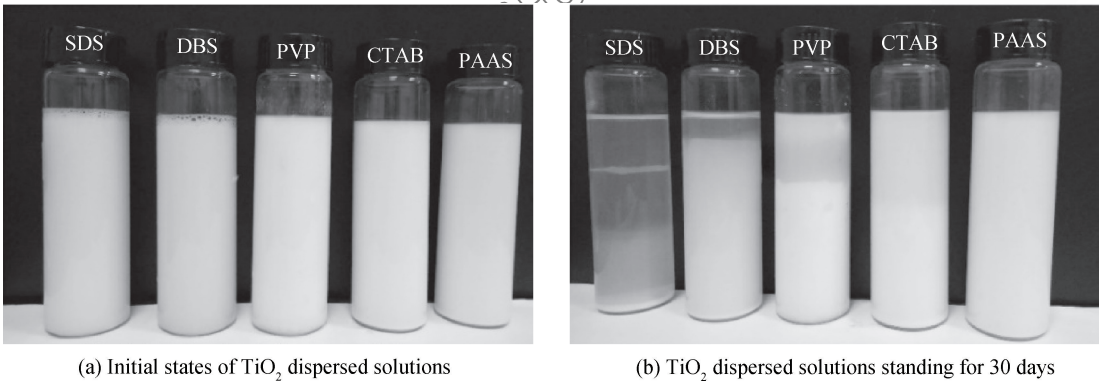


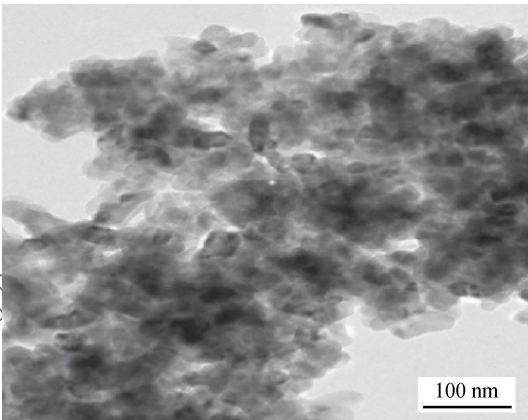
图 1 纳米 TiO_2 分散效果
Fig. 1 Effects of nano TiO_2 dispersed solutions

现象。

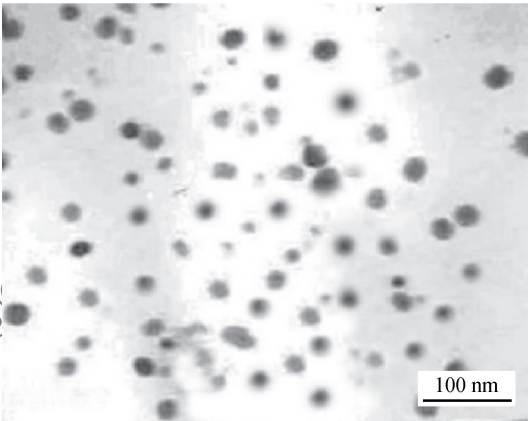
任何一种分散剂都是用来润湿粉体颗粒表面, 降低表面能, 但不同分散剂的分散机制不同^[9]。分散剂对颗粒在悬浮液中的稳定分散作用主要有三种机制^[21]: 静电稳定机制、空间位阻稳定机制、电空间稳定机制。实际纳米颗粒在分散过程中, 往往是几种分散机制综合作用的结果。从纳米 TiO₂ 的分散效果可以看出, SDS 与 DBS 的分散效果较差, 纳米 TiO₂ 分散液很快产生纳米粉体沉淀, 上层出现清液, 而 CTAB 与 PAAS 作为分散剂所得的光催化整理剂分散效果相对较好。这主要是由于 TiO₂ 粉体颗粒表面带有一OH 基团呈负电性, SDS、DBS 为阴离子表面活性剂, 起作用的活性基团为阴离子, 其在 TiO₂ 粉体颗粒表面形成吸附时也仅仅依靠范德华力结合, 同时阴离子与纳米粉体负电荷还存在相互排斥的现象。而阳离子表面活性剂 CTAB、PAAS 与 TiO₂ 粉体颗粒表面的结合力既有范德华力也存在静电力, 因此, 其与 TiO₂ 粉体颗粒表面结合时, 形成的双电层结构更加牢固, 结合程度比 SDS、DBS 及非离子型分散剂 PVP 都好, 分散效果也比较好的, 其中 PAAS 长链更长, 能够更好地起到空间位阻的能效^[9]。本试验分散机制符合电空间稳定机制, 即加入一定量的高分子聚合物电解质后, 该物质吸附在颗粒表面, 不但使颗粒本身所带电荷增强, 而且还增大空间位阻效应, 起到分散作用^[10, 21]。从图 1 可见, 由 PAAS 作为分散剂制备的纳米 TiO₂ 整理剂静置 30 天后依然保持均匀、稳定不分层的分散液。图 2 为纳米 TiO₂ 粉体分散前后 TEM 图像, 图 3 为分散液中纳米 TiO₂ 粒径分布情况。可见, 纳米 TiO₂ 分散前处于团聚状态, 分散后纳米 TiO₂ 均匀散开, 平均粒径为 25.8 nm。

2.2 PFN-NWF 无纺布表面微观形貌

图 4 是纳米 TiO₂ 光催化剂整理前后的 PFN-NWF 无纺布表面的 SEM 图像。可见, 未经整理的 PFN-NWF 表面粗糙并存在很多微孔结构, 利于纳米 TiO₂ 在纤维表面的吸附并增大比表面积, 经整理后的 PFN-NWF 表面包裹一层由分散均匀的纳米 TiO₂ 粉体组成的粒子膜。从放大图可以看出, 表面负载的纳米 TiO₂ 粒径约为 25 nm。这也进一步说明本试验的分散工艺基本打开纳米颗粒的团聚体, 使其处于单粉体分散状态。这也是赋予无纺布具有良好光催化效果的关键所在。



(a) Nano TiO₂ agglomerates



(b) Nano TiO₂ dispersed solution

图 2 纳米 TiO₂ 粉体分散前后 TEM 图像

Fig. 2 TEM images of TiO₂ nanoparticles before and after dispersion

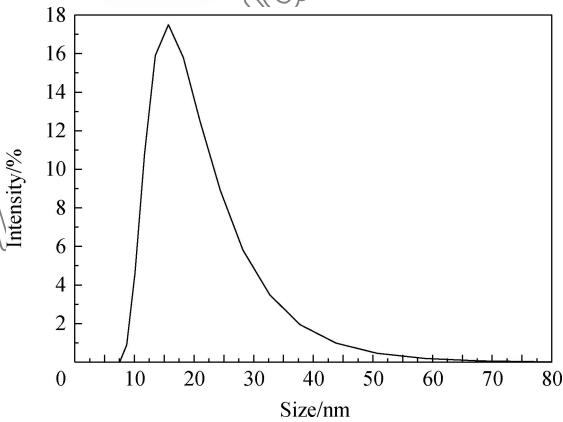


图 3 分散液中纳米 TiO₂ 粒径分布

Fig. 3 TiO₂ particle size distribution in dispersed solution

2.3 纳米 TiO₂ 负载牢度

初始 TiO₂ 负载率 K_1 、超声振荡后 TiO₂ 负载率 K_2 、负载损失率 L , 实验测得 PFN-NWF 无纺布初始干重 W_1 为 0.50000 g、TiO₂/PFN-NWF 复合材料干重 W_2 为 0.52518 g、经超声振荡后的 TiO₂/

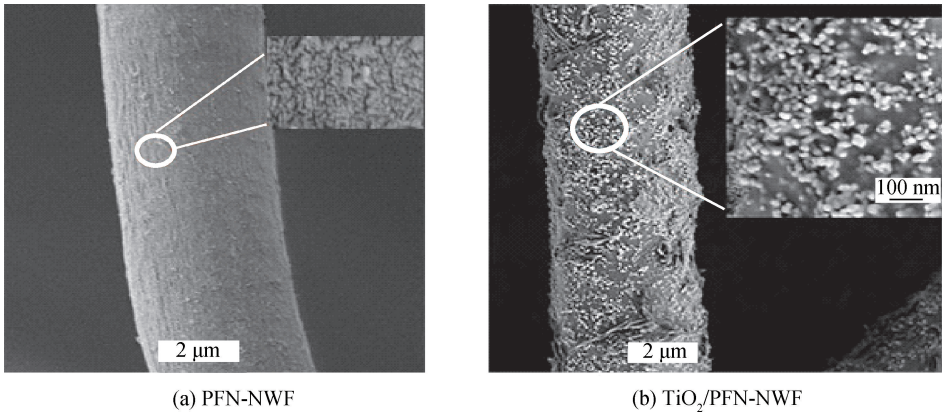


图 4 涤纶海岛丝针刺无纺布 (PFN-NWF) 经纳米 TiO₂ 整理前后表面形貌

Fig. 4 SEM images of polyester sea-island filament needle punched nonwoven (PFN-NWF) and TiO₂/PFN-NWF composites

PFN-NWF 复合材料干重 W_0 为 0.52165 g。将以上数值分别代入下式：

$$K_1 = \frac{W_2 - W_1}{W_2} \times 100\% \tag{1}$$

$$K_2 = \frac{W_3 - W_1}{W_3} \times 100\% \tag{2}$$

$$L = \frac{W_2 - W_3}{W_2} \times 100\% \tag{3}$$

通过计算得到的结果为 $K_1 = 4.79\%$ 、 $K_2 = 4.15\%$ 、

$L = 0.67\%$ ，表明本试验得到的 TiO₂/PFN-NWF 复合材料具有良好的纳米 TiO₂ 负载牢度，这主要由于 TiO₂ 的均匀分散以及 PFN-NWF 具备超强的吸附能力和表面微孔结构。

2.4 TiO₂/PFN-NWF 复合材料光催化性能

2.4.1 TiO₂/PFN-NWF 复合材料油污自清洁效果

图 5 为自然光照下 TiO₂/PFN-NWF 复合材料降解辣椒油效果。可以看出，滴在 TiO₂/PFN-

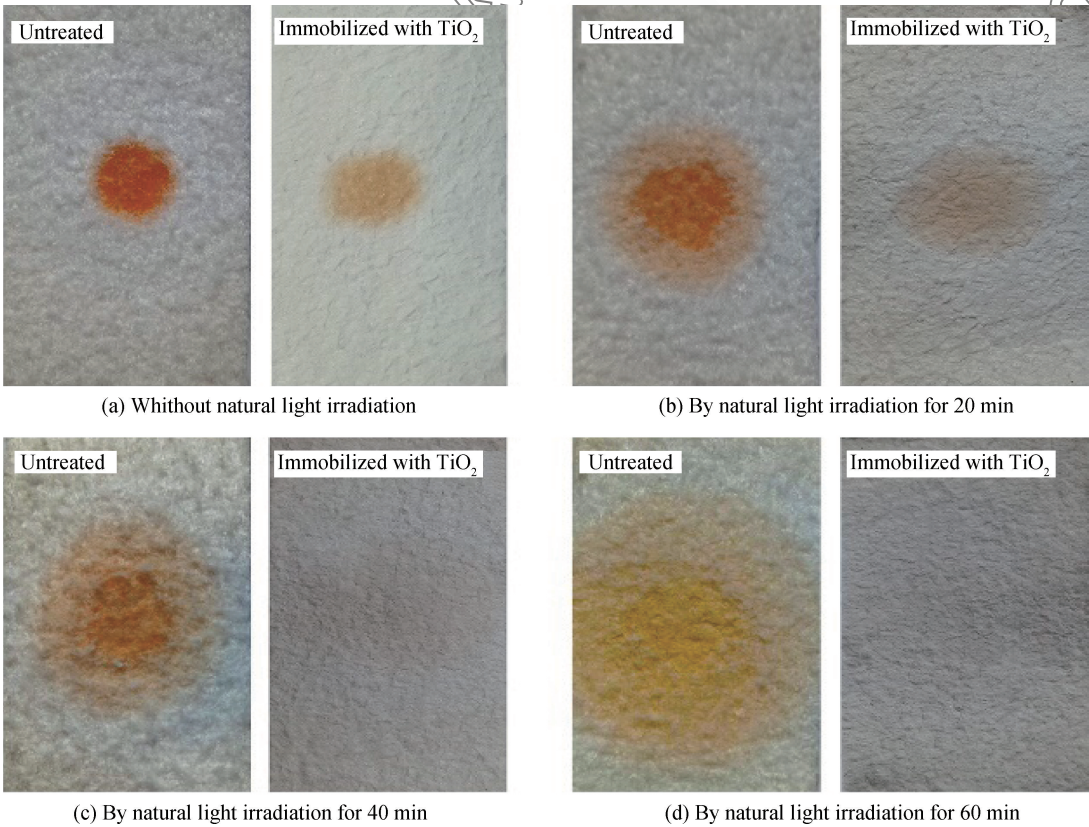


图 5 自然光照下 PFN-NWF 无纺布经 TiO₂ 整理前后降解辣椒油效果

Fig. 5 Effects of PFN-NWF and TiO₂/PFN-NWF composites degradation capsiocol by natural light irradiation

NWF 复合材料上的红色辣椒油, 经过自然光照射 40 min 后已经基本消失, 经过 60 min 照射后已经完全光催化降解。而相较于整理后的无纺布, 未经整理的无纺布试样虽然红色辣椒油滴在布样上较快扩散, 但发现颜色并没有被破坏降解。因此表明该试验制得的 TiO₂/PFN-NWF 复合材料具有优异的油污自清洁光催化效果, 较前期本课题组研究的自清洁涤棉织物需要 24 h 自清洁的时间大大减少^[22], 本试验制备的 TiO₂/PFN-NWF 复合材料完全降解 2 mL 的辣椒油污只需 1 h。分析原因主要有以下三方面: (1)本次采用德固赛 P25 纳米 TiO₂ 属于锐钛矿和金红石混晶型, 由于两种结构混杂增大了 TiO₂ 晶格内的缺陷密度, 增大了载流子的浓度, 电子、空穴数量增加, 使其具有更强的捕获 TiO₂ 表面溶液组份的能力^[15]; (2)纳米粉体粒径较小, 活性高, 但极易团聚, 而本试验制备的分散整理液均匀、稳定, 充分发挥纳米 TiO₂ 光催化性能, 即由图 4 看出, PFN-NWF 表面包裹一层由分散均匀的纳米 TiO₂ 组成的粒子膜, 确保其具有良好光催化自清洁功效; (3)本试验负载基体为 PFN-NWF, 试样本身具有超强吸附扩散能力, 滴在织物上的油污能快速扩散, 因此虽然油污只是滴在局部, 但能够在较大范围或者整个布面的纳米材料对此油污进行光催化降解。

2.4.2 TiO₂/PFN-NWF 复合材料甲醛降解效果

测试结果表明, 未经过整理的 PFN-NWF 无纺布试样甲醛浓度由原来的 15 400 mg/kg 降为 10 700 mg/kg; 而 TiO₂/PFN-NWF 复合材料试样甲醛含量由原来的 10 700 mg/kg 降为 430 mg/kg, 降解率高达 95.98%。因此说明 TiO₂/PFN-NWF 复合材料具有良好的甲醛吸附降解功能。

2.4.3 TiO₂/PFN-NWF 复合材料试样循环降解甲醛效果

为说明 TiO₂/PFN-NWF 复合材料的光催化性能是否稳定, 本研究进一步进行降解甲醛重复性实验。图 6 为 TiO₂/PFN-NWF 复合材料循环 5 次光

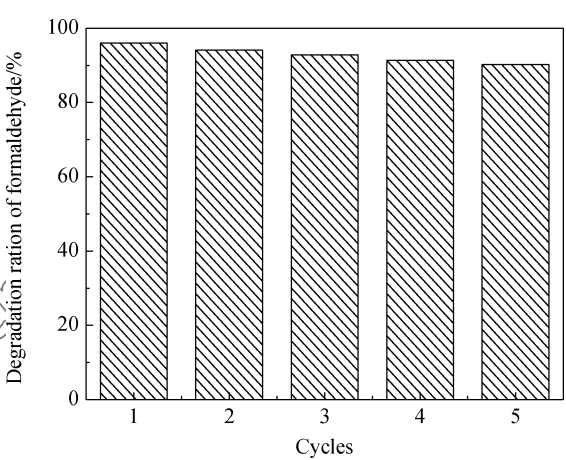


图 6 TiO₂/PFN-NWF 复合材料循环 5 次光催化降解甲醛的效果
Fig. 6 Photocatalytic activity for formaldehyde of TiO₂/PFN-NWF composites with five cycling runs

催化降解甲醛的效果。可见, 经过 5 次的循环性光催化降解甲醛实验测试, 降解率仍可达到 90.19%, 相对于第一次的光催化降解率只降低了 5.79%。说明 TiO₂/PFN-NWF 复合材料具有良好稳定的光催化性能。

2.5 TiO₂/PFN-NWF 复合材料性能

2.5.1 TiO₂/PFN-NWF 复合材料力学性能

表 2 是 PFN-NWF 无纺布经过纳米 TiO₂ 光催化整理前后的力学性能。结果表明, TiO₂/PFN-NWF 复合材料织物强力较 PFN-NWF 无纺布增大, 断裂伸长率降低, 但两者的变异系数(CV)值均降低。说明纳米 TiO₂ 在 PFN-NWF 表面形成一层致密的覆盖层, 降低单丝的强力不匀, 从而提高 PFN-NWF 无纺布整体的强力性能, 但此致密的覆盖层会使 PFN-NWF 韧性降低, 从而导致断裂伸长率下降。

2.5.2 TiO₂/PFN-NWF 复合材料透气性能

表 3 是 PFN-NWF 无纺布经过光催化整理前后的透气性。结果表明, PFN-NWF 无纺布经过光催化整理剂处理后透气性能稍有下降, 这主要是由于 PFN-NWF 无纺布的涤纶丝表面覆盖了一层约

表 2 PFN-NWF 无纺布和 TiO₂/PFN-NWF 复合材料的拉伸性能
Table 2 Tensile strength of PFN-NWF and TiO₂/PFN-NWF composites

Materials		Tensile strength/MPa	CV/%	Elongation at break/%	CV/%
PFN-NWF	Lengthwise	1 124.67	3.44	124.67	5.53
	Crosswise	943.50	2.92	161.83	3.94
TiO ₂ /PFN-NWF	Lengthwise	1 134.17	3.05	120.17	4.96
	Crosswise	945.17	2.31	156.17	3.12

Note: CV—Variable coefficient of tensile strength and elongation at break, respectively.

25 nm 厚的 TiO₂ 纳米颗粒膜, 填塞了海岛涤纶丝之间的微小空隙造成。

表 3 PFN-NWF 无纺布和 TiO₂/PFN-NWF 复合材料的透气性能

Table 3 Air permeability of PFN-NWF and TiO₂/PFN-NWF composites

Materials	Permeability/(10 ³ m ³ · s ⁻¹)	CV/%
PFN-NWF	123.90	4.46
TiO ₂ /PFN-NWF	117.96	2.42

Note: CV—Variable coefficient of permeability.

3 结 论

(1) 以德固赛 P25 纳米 TiO₂ 为原料、去离子水为分散介质、聚丙烯酸钠作为分散助剂, 通过磁力搅拌和超声波强力分散, 制备一种纳米颗粒单体分散均匀、稳定、平均粒径为 25.8 nm 的光催化整理剂。

(2) 采用涤纶海岛丝针刺无纺布(PFN-NWF)为基体, 通过二浸二轧的整理工艺对其进行光催化整理, 制得的 TiO₂/PFN-NWF 复合材料具备优异的光催化性能。TiO₂/PFN-NWF 复合材料试样经过 40 min 自然光照射, 2 mL 红色辣椒油污已基本降解, 经过 60 min 照射, 已经完全达到油污自清洁效果; 采用 300 W 氙灯照射 2 h, TiO₂/PFN-NWF 复合材料试样 5 次循环测试后对甲醛溶液的降解率仍可达 90.19%, 相对于第一次光催化降解率只降低了 5.79%。

(3) 制得的 TiO₂/PFN-NWF 复合材料的 TiO₂ 负载率为 4.79%, 经过 40 kHz 超声震荡 30 min, 负载损失率为 0.67%。且 PFN-NWF 无纺布试样经光催化整理剂整理前后, 其力学性能、透气性能未出现明显变化, 不会影响织物的正常使用, 可广泛应用在汽车内饰织物、地毯等。

参考文献:

[1] HOFFMANN M R, MARTIN S T, CHOI W, et al. Environmental applications of semiconductor photocatalysis[J]. Chemical Reviews, 1995, 95(1): 69-96.

[2] 黄冬根, 莫壮洪, 全水清, 等. 石墨烯/纳米 TiO₂ 复合材料的制备及光催化还原性能[J]. 复合材料学报, 2016, 33(1): 155-162.

HUANG D G, MO Z H, QUANG S Q, et al. Preparation and photocatalytic reduction performance of graphene/nano TiO₂ composites[J]. Acta Materiae Compositae Sinica,

2016, 33(1): 155-162 (in Chinese).

[3] KOPARDE V N, CUMMINGS P T. Phase transformations during sintering of titania nanoparticles[J]. ACS Nano, 2008, 2(8): 1620.

[4] BICKLEY R I, GONZALEZ-CARRENO T, LEES J S, et al. A structural investigation of titanium dioxide photocatalysts[J]. Journal of Solid State Chemistry, 1991, 92(1): 178-190.

[5] WU Y H, LONG M C, CAI W M. Novel synthesis and property of TiO₂ nano film photocatalyst with mixed phases[J]. Journal of Chemical Engineering of Chinese Universities, 2010, 24(6): 1005-1010.

[6] RAJBONGSHI B M, RAMCHIARY A, SAMDARSHI S K. Investigation of visible light active Ag sensitized mixed phase TiO₂ photocatalyst for solar energy application[J]. Journal of Sol-Gel Science and Technology, 2014, 72(1): 114-121.

[7] XU H Y, LIU W G, SHI J, et al. Photocatalytic discoloration of methyl orange by anatase/schroil composite: Optimization using response surface method[J]. Environmental Science & Pollution Research, 2014, 21(2): 1582-1591.

[8] 周琪, 钟永辉, 陈星, 等. 石墨烯/纳米 TiO₂ 复合材料的制备及其光催化性能[J]. 复合材料学报, 2014, 31(2): 255-262.

ZHOU Q, ZHONG Y H, CHEN X, et al. Preparation and photocatalytic activity of graphene/nano TiO₂ composites[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2014, 31(2): 255-262 (in Chinese).

[9] 唐楷, 王勇明, 王美玲, 等. 水溶液中纳米二氧化钛分散技术研究进展[J]. 涂料技术与文摘, 2011, 32(2): 31-38.

TANG K, WANG Y M, WANG M L, et al. Research process in nano-TiO₂ dispersion technology in water solution[J]. Coatings Technology & Abstracts, 2011, 32(2): 31-38 (in Chinese).

[10] 程冰, 王秀峰, 伍媛婷. 金红石型纳米 TiO₂ 粉体的制备及其分散[J]. 电子元件与材料, 2005, 24(5): 1-4.

CHENG B, WANG X F, WU Y T. Preparation of rutile titanium dioxide nano-particles in aqueous solution and its dispersion[J]. Electronic Components & Materials, 2005, 24(5): 1-4 (in Chinese).

[11] 蒋鑫, 林仕伟, 张苹, 等. 二氧化钛表面改性及其布膜光催化性能的研究[J]. 人工晶体学报, 2017, 46(4): 668-674.

JIANG X, LIN S W, ZHANG P, et al. Surface modification of titanium dioxide and photocatalytic activity of its coating film[J]. Journal of Synthetic Crystals, 2017, 46(4): 668-674 (in Chinese).

[12] 王勇, 张昊, 张军, 等. 纳米 TiO₂/再生纤维素复合薄膜的制备及光催化性能[J]. 复合材料学报, 2007, 24(3): 35-39.

- WANG Y, ZHANG H, ZHANG J, et al. Preparation and photocatalytic activity of nano-TiO₂/regenerated cellulose composite films[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2007, 24(3): 35-39 (in Chinese).
- [13] ZHU Y F, FU Y Q, NI Q Q. Preparation and performance of photocatalytic TiO₂ immobilized on palladium-doped carbon fibers[J]. *Applied Surface Science*, 2011, 257(6): 2275-2280.
- [14] WINDLER L, LORENZ C, GOETZ N V, et al. Release of titanium dioxide from textiles during washing[J]. *Environmental Science & Technology*, 2012, 46(15): 8181-8188.
- [15] RIVERO P J, URRUTIA A, GOICOECHEA J, et al. Nanomaterials for functional textiles and fibers [J]. *Nanoscale Research Letters*, 2015, 10(1): 501.
- [16] ZHOU Y, LI M, ZHONG X, et al. Hydrophobic composite coatings with photocatalytic self-cleaning properties by micro/nanoparticles mixed with fluorocarbon resin[J]. *Ceramics International*, 2013, 39(4): 5341-5347.
- [17] 国家质量技术监督局. 纺织品 试验用家庭洗涤和干燥程序: GB/T 8629—2001[S]. 北京: 中国标准出版社, 2001.
- State Administration for Quality and Technology Supervision. Textiles: Domestic washing and drying procedures for textile testing: GB/T 8629—2001[S]. Beijing: China Standards Press, 2001 (in Chinese).
- [18] 纺织工业部标准化研究所. 非织造布断裂强力 and 断裂伸长率的测定: FZ/T 60005—1991[S]. 北京: 中国标准出版社, 1991.
- Institute of Textile Industry Standardization. The determination of fracture strength and elongation rate of nonwoven fabric: FZ/T 60005—1991[S]. Beijing: China Standards Press, 1991 (in Chinese).
- [19] 国家质量技术监督局. 纺织品 织物透气性的测定: GB/T 5453—1997[S]. 北京: 中国标准出版社, 1997.
- State Administration for Quality and Technology Supervision. Textiles: Determination of the permeability of fabrics to air: GB/T 5453—1997 [S]. Beijing: China Standards Press, 1997 (in Chinese).
- [20] 中国国家标准化管理委员会. 国家纺织产品基本安全技术规范: GB 18401—2010[S]. 北京: 中国标准出版社, 2010.
- Standardization Administration of the People's Republic of China. National general safety technical code for textile products: GB 18401—2010[S]. Beijing: China Standards Press, 2010 (in Chinese).
- [21] WANG L, SIGMUND W, ALDINGER F. Systematic approach for dispersion of silicon nitride powder in organic media I: Surface chemistry of the powder[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2010, 83(4): 691-696.
- [22] 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): 30-36.
- HU H X, LI J H. Preparation of photocatalysis self-cleaning finishing agent and its application in polyester-cotton fabrics [J]. *Journal of Silk*, 2014, 51(6): 30-36 (in Chinese).