

文章编号:0253-9721(2010)12-0023-05

负载纳米 ZnO 非织造布的制备及其光催化性能

赵殿栋, 邓炳耀

(生态纺织教育部重点实验室(江南大学), 江苏 无锡 214122)

摘要 采用自制的纳米 ZnO 整理剂制备了负载纳米 ZnO 非织造布, 利用 Zeta 电位及粒径分析仪研究了整理剂的 Zeta 电位、纳米 ZnO 的粒径大小和分布; 运用原子力显微镜 (AFM) 研究了负载于非织造布上纳米 ZnO 颗粒分布情况。研究表明: 整理剂中 ZnO 颗粒的平均粒径小于 100 nm, 整理后非织造布上颗粒粒径大都小于 100 nm。负载纳米 ZnO 非织造布具有良好的光催化性能和一定的耐洗性, 经洗涤 8 次后, 其光催化性能依然保持在 50% 以上; 在相同的条件下, 采用含有丙烯酸酯黏合剂的纳米 ZnO 整理剂处理后的非织造布耐洗牢度较好。

关键词 纳米 ZnO; 整理剂; 光催化; 耐洗牢度

中图分类号: TQ 041.103 文献标志码: A

Preparation of nonwovens loaded with nano-ZnO and its photocatalytic reactivity

ZHAO Diandong, DENG Bingyao

(Key Laboratory of Eco-Textiles (Jiangnan University), Ministry of Education, Wuxi, Jiangsu 214122, China)

Abstract Nonwovens loaded with nano-ZnO was prepared with nano-ZnO finishing agent. Zeta particle size and potential analyzer was used to examine the Zeta potential, nano-ZnO particle size and distribution of the finishing agent. Atomic force microscopy (AFM) was employed to study the distribution of nano-ZnO on nonwovens. The results revealed that the average particle size of nano-ZnO finishing agent was less than 100 nm, and most of the particle sizes on nonwovens after treatment were less than 100 nm. The nonwoven materials loaded with nano-ZnO had good photocatalytic performance and washability. The photocatalytic reactivity still maintained above 50% after 8 times washing. Under the same experimental conditions, the nonwoven materials treated with nano-ZnO finishing agent containing acrylate adhesive had better washing fastness.

Key words nano-ZnO; finishing agent; photocatalysis; washing fastness

纳米 ZnO 制成整理剂应用于纺织品将极大地提高纺织品的附加值, 如纳米 ZnO 的光催化功能、抗菌功能等^[1]。张辉^[2]利用超声波分散技术将纳米 ZnO 粉末分散于乙醇介质中, 经整理得到负载纳米 ZnO 的涤纶织物, 研究了其抗紫外线性能, 取得了良好效果; 周兆懿等^[3]利用溶胶-凝胶的方法得到表面沉积纳米 ZnO 的涤纶织物, 使织物的抗紫外线、防静电性能有较大提高; 但是目前的研究大都将

纳米 ZnO 分散于油性介质中, 增加了生产成本。本文将纳米 ZnO 分散于水性介质中, 制备了纳米 ZnO 整理剂, 应用 Zeta 电位及粒径分析仪研究了整理剂的稳定性和 ZnO 颗粒的粒径大小; 通过浸渍法制备了负载纳米 ZnO 涤纶非织造布; 应用 AFM 分析了负载纳米 ZnO 涤纶非织造布的表面形貌; 在太阳光照射下, 应用分光光度计研究了其催化降解亚甲基蓝性能, 并且考察了其经过洗涤 8 次后的光催化效

收稿日期: 2009-12-03 修回日期: 2010-04-20

基金项目: 江苏省自然科学基金资助项目 (BK2008106); 江南大学预研基金资助项目 (2008LYY001)

作者简介: 赵殿栋 (1985-), 男, 硕士生。主要研究方向为无机纳米水分散体系与非织造材料功能化。邓炳耀, 通讯作者, E-mail: bydeng168@163.com。

率。本文的研究对负载纳米 ZnO 涤纶非织造布用于印染废水处理具有一定的指导意义。

1 实验部分

1.1 材料与仪器

涤纶非织造布,面密度为 50 g/m^2 。十二烷基磺酸钠、氢氧化钠(化学纯,国药集团化学试剂有限公司),水溶性钛酸酯偶联剂 TC-Wt(化学纯,安徽泰昌化工有限公司),低聚丙烯酸钠(化学纯,杭州萧山瓜沥精品化工厂),黏合剂 DM5125(主要成分是丙烯酸酯类高分子聚合物,无锡惠山德美化工有限公司),纳米 ZnO(杭州万景新材料有限公司)。

Zeta 电位及粒径分析仪(Nano-ZS90 英国 Malvern 公司),JY98-3D 型超声波细胞粉碎机(宁波新芝科器研究所),85-2A 型恒温磁力加热搅拌器(江苏省金坛市荣华仪器制造有限公司),DZF-6090 型真空干燥箱(上海一恒科技仪器有限公司),721 型分光光度计(上海精密科学仪器有限公司),KO-50B 型超声波清洗器(上海汉克科学仪器有限公司),CSPM4000 原子力显微镜(广州本原科技有限公司)。

1.2 纳米 ZnO/DM 整理剂的制备及表征

用去离子水配制一定质量分数的钛酸酯偶联剂和适量纳米 ZnO 混合液,在超声波振荡器中振荡 40 min,加入适量的十二烷基磺酸钠、低聚丙烯酸钠和 DM5125 黏合剂后,在磁力搅拌器上搅拌 40 min,再放入超声波振荡器中振荡 20 min。整个过程保持分散液的 pH 值在 9~10 之间。取样做粒径和 Zeta 电位测试。

1.3 负载 ZnO 非织造布的制备及表征

将涤纶非织造布试样浸泡在 80 g/L 的 NaOH 溶液中,放入 KO-50B 型超声波清洗器洗涤 20 min,然后用清水洗净,烘干待用。

将经过表面处理的涤纶非织造布浸渍在整理剂中 2 h,取出后烘干。其中,试样 1 为用不含 DM5125 黏合剂的纳米 ZnO 整理剂处理的涤纶非织造布,试样 2 为用含有 DM5125 黏合剂的纳米 ZnO 整理剂处理的涤纶非织造布。分别取样进行 AFM 表征。

1.4 负载 ZnO 非织造布光催化性能的测试

负载 ZnO 非织造布光催化性能的测定以其光催化降解亚甲基蓝为模型反应,即准确配制 10 mg/L 的亚甲基蓝溶液,取适量溶液和试样置于

直径为 90 mm 的培养皿中,太阳光照射(光强为 $7\ 000 \sim 9\ 000 \text{ lx}$),每隔一定时间用分光光度计测量溶液的吸光度。分光光度计最大吸收波长为 660 nm,用吸光度随时间的变化反映负载非织造布的光催化效能。

1.5 负载 ZnO 非织造布耐洗牢度的测试

用标准洗涤方法洗涤负载纳米 ZnO 的涤纶非织造布,洗涤不同次数后,在太阳光照射下进行亚甲基蓝降解测试,考察负载织物光催化性能的耐久性。

2 结果与讨论

2.1 纳米 ZnO/DM 整理剂的表征

纳米 ZnO/DM 整理剂的粒径分布见图 1。可看到整理剂中 ZnO 颗粒的粒径大都小于 100 nm。这说明纳米 ZnO 经过偶联剂改性后,一方面乳化剂降低了固液间的界面张力,提高了界面的润湿性,从而降低了体系的界面能,而低聚丙烯酸钠吸附在 ZnO 颗粒的表面,依靠其相互间的静电排斥力实现纳米粉体的分散;另一方面纳米 ZnO 颗粒在超声波的空化作用下被粉碎成较小的颗粒,但由于颗粒间的范德华力又使其相互黏连^[4-5],所以纳米 ZnO 在分散液中并不是呈单分散状态,部分纳米 ZnO 颗粒发生了团聚^[3]。有部分纳米 ZnO 颗粒的粒径大于 100 nm,但是这部分 ZnO 颗粒数所占比例不大,说明此方法分散效果较好。

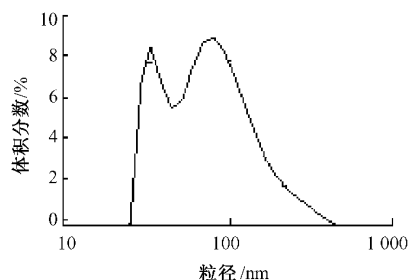


图 1 纳米 ZnO/DM 整理剂的粒径分布图

Fig. 1 Size distribution of nano-ZnO/DM finishing agent

根据 DLVO 理论,带电固体粒子在分散液中静电作用越强越稳定,Zeta 电位值直接反映固体颗粒表面电荷的大小。大量实验证明,在一定范围内($-85 \sim -30 \text{ mV}$) Zeta 电位绝对值越大,分散液稳定性越好^[6]。应用 Zeta 电位及粒径分析仪测试整理剂的 Zeta 电位,结果见图 2。由图可看出,整理剂呈负电性,Zeta 电位值为 -65.7 mV 。这表明整理剂的稳定性较好,为其应用提供了依据。

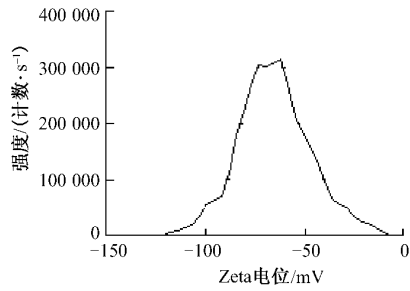


图 2 纳米 ZnO/DM 整理剂的 Zeta 电位分布曲线
Fig.2 Zeta potential distribution curve of nano-ZnO/DM finishing agent

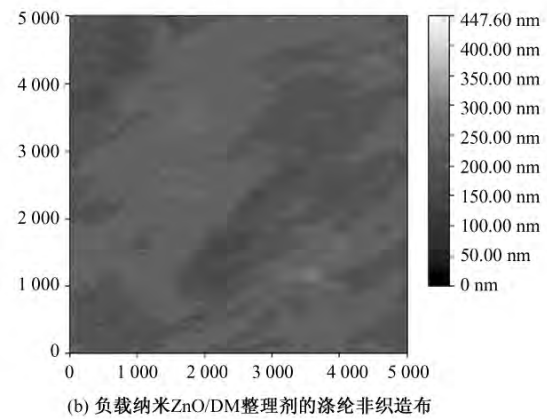
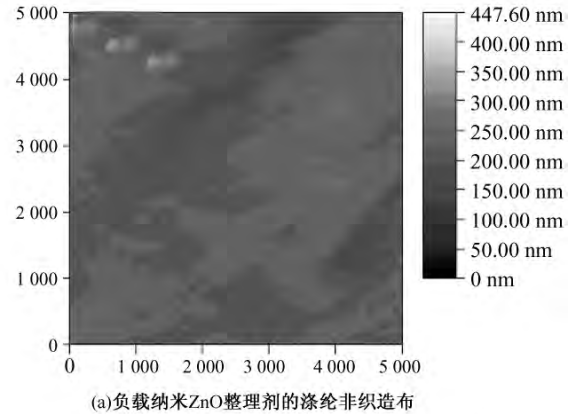


图 4 负载纳米 ZnO 整理剂和纳米 ZnO/DM 整理剂的涤纶非织造布的 AFM 图

Fig.4 AFM images of non-woven PET loaded nano-ZnO finishing agent and nano-ZnO/DM finishing agent. (a) PET nonwoven loaded nano-ZnO finishing agent; (b) PET nonwoven loaded nano-ZnO/DM finishing agent

2.2 负载 ZnO 非织造布的表征

图 3 为涤纶非织造布原样和经过表面处理的涤纶非织造布的 AFM 图。图 4 为负载纳米 ZnO 非织造布的 AFM 图。为得到纳米 ZnO 在非织造布表面的分布情况,应用原子力扫描显微镜分析了试样表面纳米 ZnO 颗粒粒径的分布情况,结果见表 1。

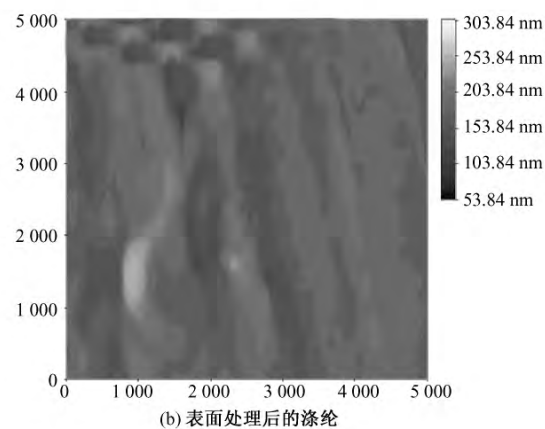
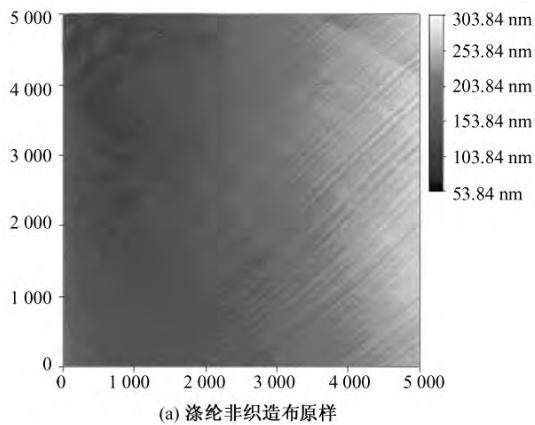


图 3 涤纶非织造布原样和表面处理后的涤纶非织造布 AFM 图

Fig.3 AFM images of original PET and PET after surface treatment. (a) Original sample of PET nonwoven; (b) PET nonwoven after surface treatment

表 1 负载纳米 ZnO 非织造布试样粒径分布
Tab.1 Size distribution of nonwovens loaded with nano-ZnO

纳米颗粒粒径 /nm	粒径分布 /%	
	试样 1	试样 2
< 50	12.63	9.51
< 100	50.53	53.25
< 150	83.63	85.89

注:平均粒径试样 1 为 104.58;试样 2 为 101.51。

从图 3 看出,涤纶非织造布原样的纤维表面光滑,不利于整理液与布样的结合。经过表面处理的布样其纤维表面被侵蚀的粗糙不平,出现了凹沟和凹坑,这是 NaOH 溶液和超声波的空化能共同作用对纤维表面的刻蚀^[7-8]。这些凹沟和凹坑的存在改善了纤维表面的粗糙度,增加了纤维的表面积,改善了纤维表面的物理状态,有利于提高纤维与整理剂的界面结合性能,增强整理液与纤维的结合^[9]。

从图 4 看出,试样 1 和试样 2 无明显区别,整理液都均匀附着在非织造布表面,表面处理时产生的凹凸面已被全部覆盖。从表 1 看出,纳米 ZnO 整理剂整理到非织造布表面后,纳米 ZnO 颗粒粒径小于 150 nm 的粒子数达到 80% 以上,部分 ZnO 颗粒发生了团聚,但是 ZnO 颗粒粒径小于 100 nm 的粒子数也达到了 50% 以上,试样 1 和试样 2 中纳米 ZnO 颗粒的平均粒径分别为 104.58 和 101.51 nm,表明 ZnO 颗粒没有发生严重团聚。

2.3 光催化性能

将非织造布原样与负载纳米 ZnO 非织造布试样在太阳光照射下进行亚甲基蓝降解实验,其结果见图 5。

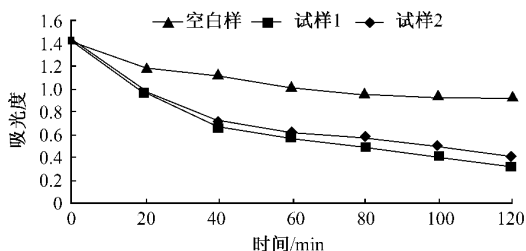
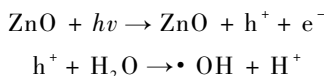


图 5 负载非织造布光催化性能
Fig. 5 Photocatalysis reactivity of nonwovens loaded with nano-ZnO

从图中可看出,负载纳米 ZnO 的涤纶非织造布试样光催化脱色效率比原样高。放入涤纶非织造布原样的亚甲基蓝溶液其吸光度在开始时也有所下降,因为涤纶非织造布有一定的吸附作用,但这种吸附作用在短时间内便达到了饱和状态。实验过程中也观察到,涤纶非织造布原样和负载布开始时都因为吸附而呈深蓝色,但随光照时间的延长,负载纳米 ZnO 非织造布的颜色慢慢变淡,而涤纶非织造布原样的颜色基本不变。负载纳米 ZnO 的涤纶非织造布虽也有吸附作用^[10],但主要是纳米 ZnO 光催化分解了亚甲基蓝,在 2 h 内,对亚甲基蓝溶液的降解率达到了 80% 以上,体现了纳米 ZnO 良好的光催化性能。

纳米 ZnO 在光照下,处于价带的电子被激发到导带,价带生成空穴 h⁺。反应如下:



在界面光催化过程中,氧气和水为氧化剂前驱物,光催化反应为敏化光催化反应,光催化剂产生电子和空穴,电子和空穴转移到基态吸附分子并导致其分解^[11]。空穴和电子在催化剂粒子内部或表面

也可能直接复合。空穴能够同吸附在催化剂粒子表面的 OH⁻ 或 H₂O 发生能量和电荷交换,产生·OH 自由基,·OH 能够无选择地氧化多种有机物并使之矿化。光生电子也能够与 O₂ 发生作用,生成 O₂·活性氧类,这些活性氧自由基也能参与氧化还原反应^[12]。激发产生的空穴作为一类强氧化剂和水反应,生成·OH 自由基,然后通过一系列氧化过程,最终可将染料等有机物降解。

从图 5 中还可看到,60 min 后,其光催化反应速率明显下降,这可能与亚甲基蓝的浓度和溶液中氧气的浓度有关。随着亚甲基蓝浓度的不断降低,单位时间内非织造布吸附的亚甲基蓝分子数减少,导致反应速率减慢;另外,随着反应的进行,氧气不断消耗,氧气浓度降低,也导致反应速率减慢^[12]。

2.4 负载 ZnO 非织造布的耐洗性

对不同洗涤次数的非织造布进行光催化降解亚甲基蓝实验,亚甲基蓝浓度及测试方法同上。分别在太阳光下照射 120 min 后,测量其吸光度,计算其降解率。降解率计算公式为

$$\eta = \frac{A_0 - A_1}{A_0} \times 100\%$$

式中:A₀ 为初始吸光度;A₁ 为 120 min 后吸光度。计算结果如表 2。

表 2 洗涤次数对光催化性能的影响

Tab. 2 Influence of washing times on photocatalytic property %

洗涤次数	降解率	
	试样 1	试样 2
0	83.2	80.4
1	73.1	76.6
2	64.1	71.5
3	59.2	68.1
4	54.0	62.4
5	50.1	61.7
6	48.1	60.5
7	42.7	57.1
8	38.6	53.7

从表 2 可看出,随洗涤次数的增加,降解率都在下降,洗涤 8 次后,试样 2 对亚甲基蓝的降解率依然在 50% 以上。对涤纶非织造布来说,因其生产成本较低,洗涤次数较少,洗涤 8 次后能保证其催化效率在 50% 以上已达到其应用要求。在没有洗涤时,试样 1 的催化效率大于试样 2,经 1 次洗涤后其催化效率就小于试样 2。表明开始时试样 1 表面的纳米 ZnO 结合牢度较低,实验时有少量纳米 ZnO 融入溶

液,加快了其反应速率。经洗涤后,结合力较弱的纳米 ZnO 脱落,使其反应速率降低。黏合剂 DM5125 是丙烯酸酯类高分子聚合物,它溶于水电离出的亲油基吸附到纳米 ZnO 表面的钛酸脂偶联剂上,此吸附力使黏合剂和纳米 ZnO 紧密结合;另外,黏合剂依靠其大分子和纤维之间产生的范德华力,使黏合剂和非织造布黏合在一起;因此纳米 ZnO 和非织造布的结合牢度因黏合剂的桥梁作用有了较大提高。表 2 中的实验结果也证明了这一点。

3 结 论

1) 将纳米 ZnO 分散于水介质中,制备纳米 ZnO/DM 整理剂,应用 Zeta 电位及粒径分析仪测试纳米 ZnO 颗粒平均粒径为 98 nm。

2) 纳米 ZnO/DM 整理剂的 Zeta 电位为 -65.12 mV,表现出了较好的稳定性。相对于静置观察法和称重法,采用 Zeta 电位表示整理剂的稳定性,可从原理上更好地解释整理剂的稳定机制,准确性更高。

3) 纳米 ZnO/DM 整理剂以吸附的方式附着在涤纶非织造布表面,经过 8 次洗涤后,其光催化效率依然保持在 50% 以上,显示了良好的耐洗性。

FZXB

参考文献:

- [1] 李群,姜万超,陈水林. 低聚丙烯酸钠用于纳米 ZnO 表面改性的研究 [J]. 青岛大学学报, 2003, 16(1): 12 - 15.
LI Qun, JIANG Wanchao, CHEN Shuilin. Low sodium polyacrylate used for surface modification of nano ZnO [J]. Journal of Qingdao University, 2003, 16(1): 12 - 15.
- [2] 张辉. 纳米 ZnO 对涤纶织物抗紫外线整理 [J]. 西安工程科技学院学报, 2006, 20(1): 2 - 5.
ZHANG Hui. Ultraviolet resistance finish of polyester fabric with modified nano-sized zinc oxide [J]. Journal of Xi'an University of Engineering Science and Technology, 2006, 20(1): 2 - 5.
- [3] 周兆懿,赵亚萍,蔡再生. 涤纶织物表面纳米 ZnO 微晶的制备 [J]. 印染, 2009(21): 1 - 5.
ZHOU Zhaoyi, ZHAO Yaping, CAI Zaisheng. Preparation of ZnO nanocrystals on PET fabric [J]. Dyeing & Finishing, 2009(21): 1 - 5.
- [4] 酒金婷,李春霞,王彩凤,等. 纳米 ZnO 在水中的分散行为及其作用 [J]. 印染, 2002(1): 123 - 127.
JIU Jinting, LI Chunxia, WANG Caifeng, et al. Nano-ZnO dispersed in water and its role [J]. Dyeing & Finishing, 2002(1): 123 - 127.
- [5] KUNIO Esumi, AKIHIRO Toyoda. Adsorption characteristics of cationic surfactants on titanium dioxide with quaternary ammonium groups and their adsolubilization [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2003, 20(2): 317 - 384.
- [6] 赵晓伟,何瑾馨. 应用 Zeta 电位分析荧光增白剂分散体系的稳定性 [J]. 纺织学报, 2007, 28(12): 70 - 71.
ZHAO Xiaowei, HE Jinxin. Stability of whitening agents using Zeta potential analysis [J]. Journal of Textile Research, 2007, 28(12): 70 - 71.
- [7] 关芳兰. 纳米氧化锌功能纺织品的制备及其稳定性 [J]. 纺织学报, 2009, 30(1): 65 - 67.
GUAN Fanglan. Preparation of functional textiles with nano ZnO/polysiloxane particles and their stability [J]. Journal of Textile Research, 2009, 30(1): 65 - 67.
- [8] CHENG B, SAMULSKI E. Hydrothermal synthesis of one dimensional ZnO nanostructures with different aspect ratios [J]. Chem Commun, 2004, 21(8): 986 - 987.
- [9] DONGLU S, PENG H. Plasma deposition and characterization of acrylic acid thin film on ZnO nanoparticles [J]. Materials Research, 2002, 17(10): 1555 - 1560.
- [10] CHENG Weilin, WEN Yuan. Bactericidal activity of TiO₂ photocatalysis in aqueous media toward a solar assisted water disinfection system [J]. Eny Scitechn, 2004(28): 934.
- [11] DINDAR B, ICLI S. Unusual photoreactivity of zinc oxide irradiated by concentrated sunlight [J]. Photobioly Chem, 2001(140): 263 - 268.
- [12] 徐阳,魏取福,汪莹莹,等. 负载纳米 TiO₂ 织物 AFM 表征及光催化研究 [J]. 材料导报, 2007, 21(3): 154 - 155.
XU Yang, WEI Qufu, WANG Yingying, et al. AFM characterization of TiO₂ coated fabric and its photocatalysis reactivity [J]. Material Herald, 2007, 21(3): 154 - 155.