



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 116145423 A

(43) 申请公布日 2023.05.23

(21) 申请号 202211743767.4

(22) 申请日 2022.12.30

(71) 申请人 浙江理工大学桐乡研究院有限公司

地址 314500 浙江省嘉兴市桐乡市梧桐街  
道发展大道1488号1幢1楼东南、3楼南  
和4楼南

(72) 发明人 胡柳 宋凯利

(74) 专利代理机构 浙江永航联科专利代理有限

公司 33304

专利代理师 侯兰玉

(51) Int. Cl.

D06M 13/503 (2006.01)

D06M 13/127 (2006.01)

D06P 1/38 (2006.01)

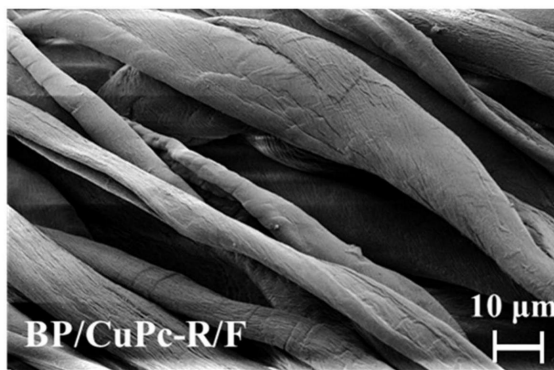
权利要求书1页 说明书5页 附图3页

(54) 发明名称

一种有机光敏剂接枝的光催化自清洁型纺织品的制备方法

(57) 摘要

本发明涉及功能纺织品制备的技术领域,公开了一种有机光敏剂接枝的光催化自清洁型纺织品的制备方法,包括以下步骤:(1)在酞菁染料中加入无机盐和水,得到铜酞菁染液;将纺织品浸入铜酞菁染液中进行震荡染色,之后取出并皂洗、水洗、烘干,得到酞菁接枝纺织品;(2)将3,3',4,4'-二苯甲酮四甲酸二酐加入水中,加热搅拌溶解,并加入次亚磷酸钠,得到二苯甲酮整理液;(3)将酞菁接枝纺织品浸入二苯甲酮整理液中,依次经二浸二轧、预烘、焙烘,得到光催化自清洁型纺织品。本发明中酞菁染料与二苯甲酮衍生物均可与纺织纤维通过共价键结合,通过二者协同作用提高光催化效果,并且易于宏量制备,在使用完后产品也易于回收再次利用。



1. 一种有机光敏剂接枝的光催化自清洁型纺织品的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

(1) 在酞菁染料中加入无机盐和水,得到铜酞菁染液;将纺织品浸入铜酞菁染液中进行震荡染色,之后取出并皂洗、水洗、烘干,得到酞菁接枝纺织品;

(2) 将3,3',4,4'-二苯甲酮四甲酸二酐加入水中,加热搅拌溶解,并加入次亚磷酸钠,得到二苯甲酮整理液;

(3) 将酞菁接枝纺织品浸入二苯甲酮整理液中,依次经二浸二轧、预烘、焙烘,得到光催化自清洁型纺织品。

2. 如权利要求1所述的有机光敏剂接枝的光催化自清洁型纺织品的制备方法,其特征在于,步骤(1)中,所述纺织品和铜酞菁染液的浴比为1:10-30,且以织物重量为基准酞菁染料浓度不大于12%。

3. 如权利要求1所述的有机光敏剂接枝的光催化自清洁型纺织品的制备方法,其特征在于,步骤(1)中,所述震荡染色的温度为60-90℃,震荡时间为60-80 min,pH值为9-11。

4. 如权利要求1-3之一所述的有机光敏剂接枝的光催化自清洁型纺织品的制备方法,其特征在于,步骤(1)中,所述酞菁染料包括活性翠蓝KNG、活性翠蓝KGL、活性翠蓝M-G、活性翠蓝KM-GB中的至少一种染料;所述无机盐包括无水硫酸钠、氯化钠、氯化钾中的至少一种。

5. 如权利要求1-3之一所述的有机光敏剂接枝的光催化自清洁型纺织品的制备方法,其特征在于,步骤(1)中,所述纺织品包括棉织物、羊毛织物、黏胶织物中的至少一种。

6. 如权利要求1所述的有机光敏剂接枝的光催化自清洁型纺织品的制备方法,其特征在于,步骤(2)中,所述3,3',4,4'-二苯甲酮四甲酸二酐加入水中的浓度为10-100 g/L。

7. 如权利要求1或6所述的有机光敏剂接枝的光催化自清洁型纺织品的制备方法,其特征在于,步骤(2)中,所述3,3',4,4'-二苯甲酮四甲酸二酐和次亚磷酸钠的摩尔比为1:1.5-4。

8. 如权利要求1所述的有机光敏剂接枝的光催化自清洁型纺织品的制备方法,其特征在于,步骤(3)中,所述纺织品和二苯甲酮整理液的浴比为1:10-50。

9. 如权利要求1或8所述的有机光敏剂接枝的光催化自清洁型纺织品的制备方法,其特征在于,步骤(3)中,所述二浸二轧的带液率为80-120%;所述预烘的温度为80-90℃,预烘时间为2-8min;所述焙烘温度为150-200℃,焙烘时间为1-4 min。

10. 一种如权利要求1-9之一所述的制备方法制得的有机光敏剂接枝的光催化自清洁型纺织品。

## 一种有机光敏剂接枝的光催化自清洁型纺织品的制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明属于功能纺织品制备的技术领域,更具体涉及一种有机光敏剂接枝的光催化自清洁型纺织品的制备方法。

### 背景技术

[0002] 光催化氧化法是通过光催化剂受光照射产生活性氧物种氧化分解有机物的方法。与传统的处理方法如吸附法、混凝法、活性污泥法、物理法等比较,光催化氧化降解水中有机污染物具有能耗低、操作简便、反应条件温和、可减少二次污染等突出优点,因而日益受人们重视。目前已被大量使用的光催化剂主要是无机半导体催化剂,如 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{ZnO}$ 、 $\text{WO}_3$ 、 $\text{CdS}$ 、 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 、 $\text{ZnS}$ 等,但是无机光催化剂大多回收困难,电子-空穴对易复合而失活,且因没有反应性,很难被负载到其他基材或使用过程中易脱落。

[0003] 有机光敏剂种类繁多,结构易于修饰,具有良好的紫外-可见吸收能力,在光照下也可生成具氧化性的活性氧物种,从而显现出良好的光诱导抗菌、污染物降解等效果。目前基于有机光敏剂制备光催化系统的主要方法是通过有机光敏剂与基材物理共混,但该方法需通过静电纺丝或其他制膜方法制备,过程工艺复杂,且光敏剂与基材之间的结合牢度相对较差。即使有部分光敏剂是接枝到基材上,其也涉及复杂的合成过程。例如,专利CN 111249931B公开了一种金属卟啉共价接枝光催化膜的制备方法,该方法首先以氯乙酰氯对膜材料进行氯乙酰化改性,再将氨基金属卟啉与氯乙酰化后的膜材料反应,从而在膜材料表面共价接枝金属卟啉,但是该方法需使用氯乙酰氯,不利于环保,且成本较高,难以宏量制备。因此,开发出一种制备过程工艺简单,低成本,高效持久易回收的纺织品光催化系统具有重要的意义。

### 发明内容

[0004] 针对现有技术存在的不足,本发明的目的在于提供一种有机光敏剂接枝的光催化自清洁型纺织品的制备方法,该制备方法简单,成本低,条件温和,得到的光催化纺织品光催化效果持久,且易宏量制备,具有较大的实际应用价值。

[0005] 为实现上述目的,本发明提供了一种有机光敏剂接枝的光催化自清洁型纺织品的制备方法,包括以下步骤:

[0006] (1) 在酞菁染料中加入无机盐和水,得到铜酞菁染液;将纺织品浸入铜酞菁染液中进行震荡染色,之后取出并皂洗、水洗、烘干,得到酞菁接枝纺织品;

[0007] (2) 将3,3',4,4'-二苯甲酮四甲酸二酐加入水中,加热搅拌溶解,并加入次亚磷酸钠,得到二苯甲酮整理液;

[0008] (3) 将酞菁接枝纺织品浸入二苯甲酮整理液中,依次经二浸二轧、预烘、焙烘,得到光催化自清洁型纺织品。

[0009] 本发明采用普通纺织品做基材,使用的酞菁染料与二苯甲酮衍生物均可与纺织纤维通过共价键结合,具有较高的结合牢度。铜酞菁在光照的条件下,其分子基态被激发到单

重激发态,经过系间窜越到达三重激发态,之后与氢供体基质或氧气反应生成活性氧如羟基自由基和单线态氧,从而具有强氧化作用。二苯甲酮基团受到光激发后不仅自身会被激发到三重激发态,也可以与铜酞菁基团间发生电子转移过程,提高铜酞菁基团活性氧生成效率,从而有利于提高光催化效果。另外,使用传统纺织领域中染色与浸轧的技术,对设备没有特殊要求,易于宏量制备,在使用完后产品也易于回收再次利用。

[0010] 进一步优选的,步骤(1)中,所述纺织品和铜酞菁染液的浴比为1:10-30,且以织物重量为基准酞菁染料浓度不大于12%。

[0011] 染液浴比和浓度直接影响到染料在织物上的负载量,浴比过大则负载量减少,染料量过大则极易引起分子在织物聚集,最终都会降低光催化效果。

[0012] 进一步优选的,步骤(1)中,所述震荡染色的温度为60-90℃,震荡时间为60-80min,pH值为9-11。

[0013] 酞菁活性染料与织物间的共价键反应是受染色温度、时间及pH值影响的,超出此限定范围则不利于酞菁染料对织物的染色。

[0014] 进一步优选的,步骤(1)中,所述酞菁染料包括活性翠蓝KNG、活性翠蓝KGL、活性翠蓝M-G、活性翠蓝KM-GB中的至少一种染料。所述无机盐包括无水硫酸钠、氯化钠、氯化钾中的至少一种。

[0015] 进一步优选的,步骤(1)中,所述纺织品包括棉织物、羊毛织物、黏胶织物中的至少一种。

[0016] 进一步优选的,步骤(2)中,所述3,3',4,4'-二苯甲酮四甲酸二酐加入水中的浓度为10-100g/L。

[0017] 随着浓度的增大,二苯甲酮基团负载量逐渐增大,催化效果越好,但浓度超过100g/L则会影响织物的强力。

[0018] 进一步优选的,步骤(2)中,所述3,3',4,4'-二苯甲酮四甲酸二酐和次亚磷酸钠的摩尔比为1:1.5-4。

[0019] 进一步优选的,步骤(3)中,所述纺织品和二苯甲酮整理液的浴比为1:10-50。

[0020] 进一步优选的,步骤(3)中,所述二浸二轧的带液率为80-120%;所述预烘的温度为80-90℃,预烘时间为2-8min;所述焙烘温度为150-200℃,焙烘时间为1-4min。

[0021] 另外,本发明还提供了一种上述制备方法制得的有机光敏剂接枝的光催化自清洁型纺织品。

[0022] 相比于现有技术,本发明具有以下优点:采用普通纺织品做基材,使用的酞菁染料与二苯甲酮衍生物均可与纺织纤维通过共价键结合,具有较高的结合牢度。并且,酞菁基团与二苯甲酮基团之间的协同作用有利于提高光催化效果,再使用传统纺织领域中染色与浸轧的技术,对设备没有特殊要求,易于宏量制备,在使用完后产品也易于回收再次利用。

## 附图说明

[0023] 图1为本发明实施例1所制备的光催化自清洁型纺织品SEM图;

[0024] 图2为本发明实施例1(例1)和实施例2(例2)所制备的光催化自清洁型纺织品的样品图和吸收谱图;

[0025] 图3为本发明实施例3所制备的光催化自清洁型纺织品的红外光谱;

[0026] 图4为本发明实施例3中光催化自清洁型纺织品对活性黑5染液的降解率;

[0027] 图5为本发明实施例3中光催化自清洁型纺织品对活性黑5的循环降解性。

### 具体实施方式

[0028] 下面结合实施例对本发明作进一步详细说明技术内容和效果,但不因此限制本发明。

#### [0029] 实施例1

[0030] (1) 配制10g/L的染料母液(活性翠蓝KNG),在锥形瓶中加入2mL染料母液,再加入1.2g无水硫酸钠,补足水量至20mL,得到铜酞菁染液。按照浴比1:20将1g棉织物在室温条件下浸入到铜酞菁染液中,其中染料浓度为2% (o.w.f),置于震荡染色机中升温至60℃染色30min,加入0.40g纯碱调节pH为11.5,继续保温震荡45min,染色过程完成后,将棉织物取出皂洗,水洗烘干,得到酞菁接枝纺织品。

[0031] (2) 取0.50g 3,3',4,4'-二苯甲酮四甲酸二酐加入50mL水中,加热溶解,再加入0.32g次亚磷酸钠,得到二苯甲酮整理液。

[0032] (3) 将酞菁接枝纺织品加入二苯甲酮整理液中,经二浸二轧,带液率为80%,之后置于80℃下预烘3min,再置于160℃下焙烘4min,得到光催化自清洁型纺织品。

#### [0033] 实施例2

[0034] (1) 配制10g/L的染料母液(活性翠蓝KNG),在锥形瓶中加入8mL染料母液,再加入1.6g无水硫酸钠,补足水量至20mL,得到铜酞菁染液。按照浴比1:20将1g棉织物在室温条件下浸入到铜酞菁染液中,其中染料浓度为8% (o.w.f),置于震荡染色机中升温至60℃染色30min,加入0.40g纯碱调节pH为11.5,继续保温震荡45min,染色过程完成后,将棉织物取出皂洗,水洗烘干,得到酞菁接枝纺织品。

[0035] (2) 取0.50g 3,3',4,4'-二苯甲酮四甲酸二酐加入50mL水中,加热溶解,再加入0.32g次亚磷酸钠,得到二苯甲酮整理液。

[0036] (3) 将酞菁接枝纺织品加入二苯甲酮整理液中,经二浸二轧,带液率为80%,之后置于80℃下预烘3min,再置于160℃下焙烘4min,得到光催化自清洁型纺织品。

#### [0037] 实施例3

[0038] (1) 配制10g/L的染料母液(活性翠蓝KNG),在锥形瓶中加入8mL染料母液,再加入1.6g无水硫酸钠,补足水量至20mL,得到铜酞菁染液。按照浴比1:20将1g棉织物在室温条件下浸入到铜酞菁染液中,其中染料浓度为8% (o.w.f),置于震荡染色机中升温至60℃染色30min,加入0.40g纯碱调节pH为11.5,继续保温震荡45min,染色过程完成后,将棉织物取出皂洗,水洗烘干,得到酞菁接枝纺织品。

[0039] (2) 取1.50g 3,3',4,4'-二苯甲酮四甲酸二酐加入50mL水中,加热溶解,再加入0.96g次亚磷酸钠,得到二苯甲酮整理液。

[0040] (3) 将酞菁接枝纺织品加入二苯甲酮整理液中,经二浸二轧,带液率为80%,之后置于80℃下预烘3min,再置于160℃下焙烘4min,得到光催化自清洁型纺织品。

#### [0041] 实施例4

[0042] (1) 配制10g/L的染料母液(活性翠蓝M-G),在锥形瓶中加入8mL染料母液,再加入1.6g无水硫酸钠,补足水量至20mL,得到铜酞菁染液。按照浴比1:20将1g棉织物在室温条件

下浸入到铜酞菁染液中,其中染料浓度为8% (o.w.f),置于震荡染色机中升温至60℃染色30min,加入0.40g纯碱调节pH为11.5,继续保温震荡45min,染色过程完成后,将棉织物取出皂洗,水洗烘干,得到酞菁接枝纺织品。

[0043] (2) 取1.50g 3,3',4,4'-二苯甲酮四甲酸二酐加入50mL水中,加热溶解,再加入0.96g次亚磷酸钠,得到二苯甲酮整理液。

[0044] (3) 将酞菁接枝纺织品加入二苯甲酮整理液中,经二浸二轧,带液率为80%,之后置于80℃下预烘3min,再置于160℃下焙烘4min,得到光催化自清洁型纺织品。对比例1(不加入二苯甲酮衍生物,其余与实施例3相同)

[0045] 配制10g/L的染料母液(活性翠蓝KNG),在锥形瓶中加入8mL染料母液,再加入1.6g无水硫酸钠,补足水量至20mL,得到铜酞菁染液。按照浴比1:20将1g棉织物在室温条件下浸入到铜酞菁染液中,其中染料浓度为8% (o.w.f),置于震荡染色机中升温至60℃染色30min,加入0.40g纯碱调节pH为11.5,继续保温震荡45min,染色过程完成后,将棉织物取出皂洗,水洗烘干,得到酞菁接枝纺织品。

[0046] 对比例2(二苯甲酮衍生物的添加量过少,其余与实施例3相同)

[0047] (1) 配制10g/L的染料母液(活性翠蓝KNG),在锥形瓶中加入8mL染料母液,再加入1.6g无水硫酸钠,补足水量至20mL,得到铜酞菁染液。按照浴比1:20将1g棉织物在室温条件下浸入到铜酞菁染液中,其中染料浓度为8% (o.w.f),置于震荡染色机中升温至60℃染色30min,加入0.40g纯碱调节pH为11.5,继续保温震荡45min,染色过程完成后,将棉织物取出皂洗,水洗烘干,得到酞菁接枝纺织品。

[0048] (2) 取0.50g 3,3',4,4'-二苯甲酮四甲酸二酐加入50mL水中,加热溶解,再加入0.32g次亚磷酸钠,得到二苯甲酮整理液。

[0049] (3) 将酞菁接枝纺织品加入二苯甲酮整理液中,经二浸二轧,带液率为80%,之后置于80℃下预烘3min,再置于160℃下焙烘4min,得到光催化自清洁型纺织品。

[0050] 如图1所示为实施例1所制备的光催化自清洁型纺织品SEM图,可以看出有机光敏剂的接枝对于棉织物自身形貌并无明显影响,证明了制备条件的温和。

[0051] 如图2所示为实施例1(例1)和实施例2(例2)所制备的光催化自清洁型纺织品的样品图和吸收谱图,可以看出,有机光敏剂接枝后,织物仍然致密,且呈现蓝色,而且织物在可见区域具有较强的吸收,说明了有机光敏剂的成功接枝。

[0052] 如图3所示为实施例3所制备的光催化自清洁型纺织品的红外光谱,可看到铜酞菁衍生物中Cu-N振动峰以及二苯甲酮衍生物中羰基伸缩振动峰,证实了铜酞菁衍生物与二苯甲酮衍生物均被成功接枝于纤维素纤维。

[0053] 将实施例3中制备得到的光催化自清洁型纺织品进行印染废水降解测试。以活性黑5为降解的样例染料。具体方法如下:将石英管中加入10mL 20mg/L的活性黑5染液,将3×5cm<sup>2</sup>大小的光催化样品置于测试管中,在光化学反应仪下照射10、20、30、60和90min,通过紫外-可见分光光度计评价染液浓度的变化,计算降解率,结果如图4所示。从图4可知,所制备的光催化自清洁型纺织品对活性黑5具有较好的光催化降解性能,降解率达99%以上。每一次降解完成后,取出样品,置于一个新的废液中,评价其循环使用性能,结果如图5所示。从图5可知,所制备的光催化自清洁型纺织品具有较好的循环使用性能。

[0054] 根据上述对于实施例3进行测试的方式,对对比例1-2进行测试光催化降解性能以

及循环使用性能。对比例1和对比例2中制备得到的光催化自清洁型纺织品对染液的90min光催化降解及循环使用结果如表1所示。从表1可知,实施例3制备的光催化自清洁型纺织品对活性黑5降解率为99%,而对比例1和2制备的纺织品对活性黑5降解率只有10%和42%,且循环次数也偏少。结果表明,二苯甲酮与酞菁间的协同作用对光催化效果具有很大的提升作用。

[0055] 表1

	降解率	循环使用次数
实施例3	99%	4
对比例1	10%	0
对比例2	42%	3

[0057] 本发明的上述实施例仅仅是为说明本发明所作的举例,而并非是对本发明的实施方式的限定。对于所属领域的普通技术人员来说,在上述说明的基础上还可以做出其他不同形式的变化和变动。这里无法对所有的实施方式予以穷举。凡是属于本发明的技术方案所引申出的显而易见的变化或变动仍处于本发明的保护范围之列。

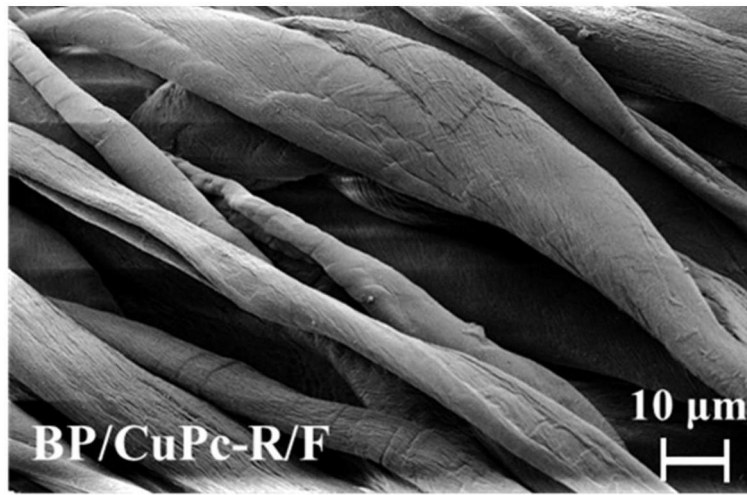


图1

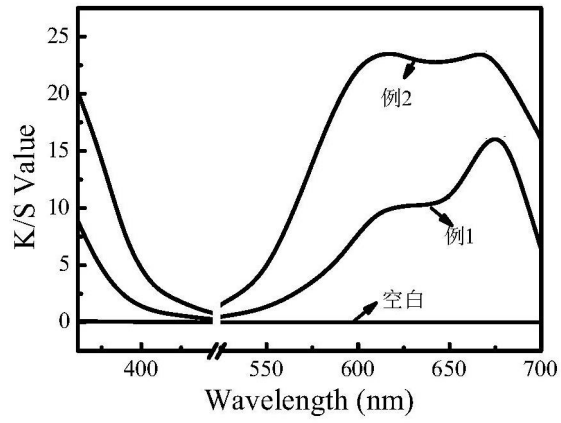
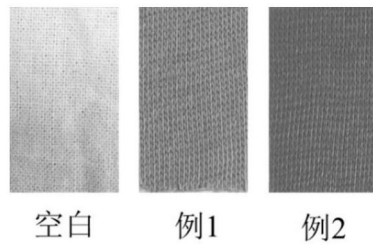


图2



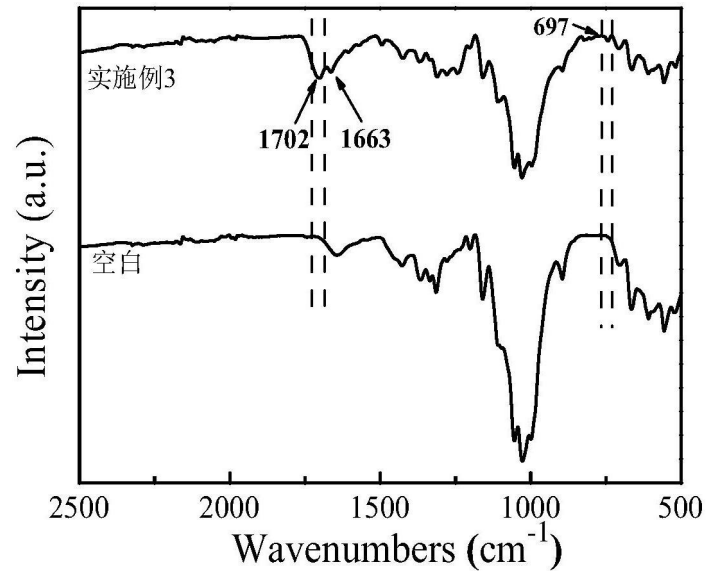


图3

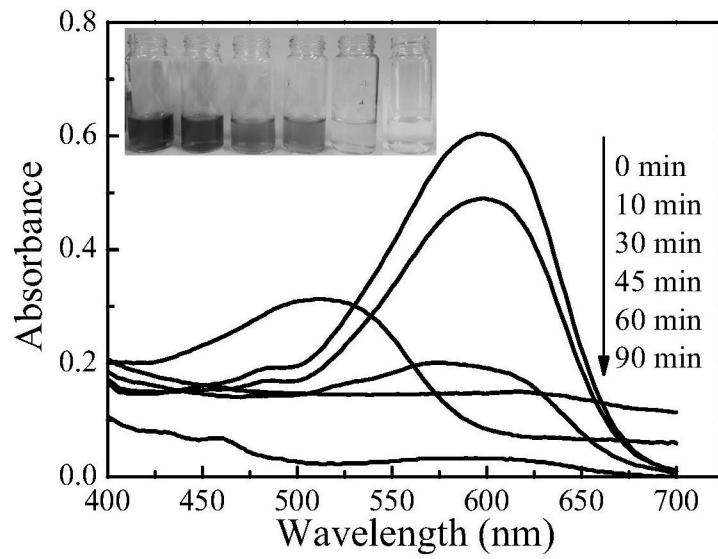


图4

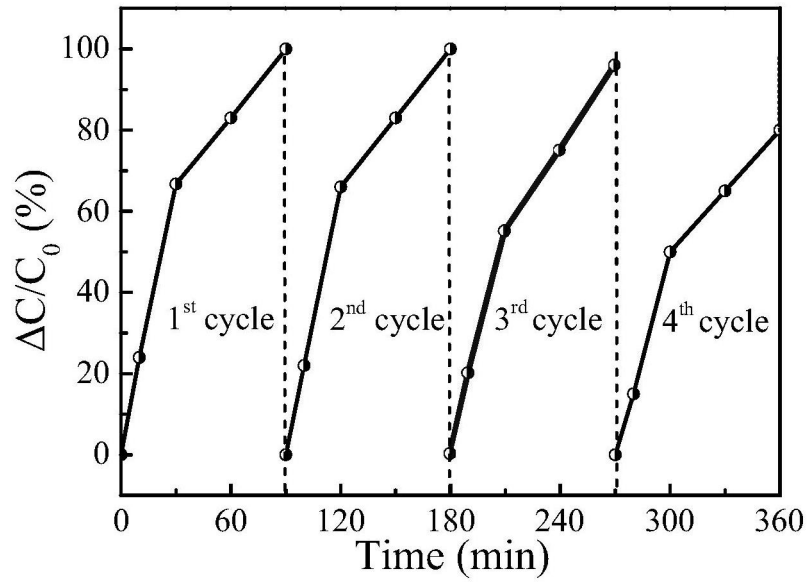


图5