

纳米金负载两性粘胶纤维的制备及催化性能研究

张春晓*, 唐逸飞

(中国石油大学胜利学院, 山东 东营 257061)

摘要:以粘胶纤维为原料、氢氧化钠为催化剂、氯乙酸钠为改性试剂,制备了阴离子改性粘胶纤维。采用高压反应釜,在140℃水热环境下用超支化聚乙烯亚胺(HPEI)为大分子改性试剂,制备了HPEI接枝改性的两性粘胶纤维。以两性粘胶纤维为模板、氯金酸为金源、硼氢化钠为还原剂,制备了纳米金(AuNPs)负载两性粘胶纤维。利用IR、SEM、XPS对产品进行表征。结果表明,两性粘胶纤维制备成功,反应主要发生在纤维表面,纤维结构未发生改变;纳米金负载两性粘胶纤维表面氮元素和金元素明显增加。以纳米金负载两性粘胶纤维为催化剂,硼氢化钠还原对硝基苯酚溶液(6×10^{-2} mol/L)的降解率可达到99.97%,硼氢化钠还原次甲基蓝溶液(8×10^{-5} mol/L)的降解率可达到96.60%,同时可以加快降解速度。

关键词:粘胶纤维;两性;化学改性;纳米金;催化

中图分类号:TQ341, TB333

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2021)02-0177-06

DOI:10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2021.02.034

Preparation of gold nanoparticles-loaded amphoteric viscose fibers and study on their catalytic performance

ZHANG Chun-xiao*, TANG Yi-fei

(Shengli College, China University of Petroleum, Dongying 257061, China)

Abstract: Anionic modified viscose fiber is prepared from viscose fiber with sodium hydroxide as catalyst and sodium chloroacetate as modification reagent. Hyperbranched polyethylenimine (HPEI) grafted amphoteric viscose fibers are prepared from anionic viscose fiber by using HPEI as macromolecular modification reagent under a 140℃ hydrothermal environment in a high-pressure reactor. Nano gold (AuNPs) loaded amphoteric viscose fiber is prepared with HPEI grafted amphoteric viscose fiber as template, chlorauric acid as gold source and sodium borohydride as reducing agent. The products are characterized by IR, SEM and XPS. IR and SEM analysis shows that AuNPs loaded amphoteric viscose fiber is successfully prepared, and the reaction occurs mainly on the surface of the fiber while the fiber structure remains unchanged. XPS analysis shows that nitrogen and gold elements on the surface of AuNPs loaded amphoteric viscose fiber increase significantly. With AuNPs loaded amphoteric viscose fiber as catalyst, the reduction degradation rate of p-nitrophenol solution (6×10^{-2} mol·L⁻¹) by sodium borohydride reaches 99.97% while the reduction degradation rate of methylene blue solution (8×10^{-5} mol·L⁻¹) can reach 96.60% with an accelerated degradation reaction.

Key words: viscose fiber; amphoteric; chemical modification; AuNPs; catalytic

粘胶纤维(Viscose Fiber)是以棉、茎秆或木材等天然纤维素为基础的原材料,经过人工加工制作而成的人造纤维,在化学结构上与纤维素纤维组成相同,同为纤维素大分子^[1]。粘胶纤维具有抗静电、防紫外线、清爽、透气等优点,其吸湿性最贴合人体皮肤,穿着舒适,而且可以与绵、毛等混纺,因此广泛应用于各种纺织品^[2-3]。近年来,开发了Lycell、Modal、Richcel等新品种^[4-6]。

粘胶纤维的基本组成是纤维素($C_6H_{10}O_5$)_n,每

个葡萄糖单元在2、3、6位碳原子上有3个羟基,可以发生酯化反应、醚化反应和各类接枝共聚反应等^[7-9]。通过对粘胶纤维的化学改性可以赋予粘胶纤维新的性能,在医用抗菌材料、吸附过滤材料、水处理材料得到了广泛应用,大大拓展了粘胶纤维的应用领域^[10-14]。目前,已经开发出的功能化粘胶纤维有阴阳离子改性粘胶纤维^[15]、抗菌粘胶纤维^[16-18]、导电粘胶纤维^[19]、阻燃粘胶纤维^[20-22]、磁性功能粘胶纤维^[23]、纳米粒子复合粘胶纤

收稿日期:2020-04-10;修回日期:2020-12-16

基金项目:中国石油大学胜利学院春晖科技计划项目(KY2018002)

作者简介:张春晓(1974-),男,博士,副教授,主要从事功能高分子合成及应用研究,通讯联系人,hangchx269@aliyun.com。

维^[24-26]等。

在已有的文献报道中,对粘胶纤维的改性大多采用小分子化合物,笔者采用超支化的聚乙烯亚胺(HPEI)为大分子改性试剂,氯乙酸钠为阴离子小分子改性试剂、氢氧化钠为催化剂,通过二步法合成了两性粘胶纤维(AVF-g-HPEI);然后以HPEI为稳定剂、两性粘胶纤维为载体、氯金酸为金源,制备了纳米金负载两性粘胶纤维(AuNPs@VAF-g-HPEI);最后以纳米金负载两性粘胶纤维为催化剂,催化硼氢化钠还原对硝基苯酚和次甲基蓝染料,考察了金负载两性粘胶纤维的催化性能。

1 实验

1.1 试剂与仪器

粘胶纤维(VF),工业级 1.33 dtex,山东雅美科技有限公司生产;硼酸,分析纯,西陇化工有限公司生产;氢氧化钠、盐酸、无水乙醇、硼氢化钠,分析纯,天津市大茂化学试剂厂生产;氯金酸,分析纯,国药集团化学试剂有限公司生产;超支化聚乙烯亚胺(HPEI),分子质量为 10 000,西格玛奥德里奇上海贸易有限公司生产;次甲基蓝(MB),分析纯,天津市福晨化学试剂厂生产;对硝基苯酚,分析纯,上海麦克林生物化工有限公司生产。

FTIR-920 型傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR),天津拓普仪器有限公司生产;S4800 型扫描电子显微镜(SEM),日本日立 Hitachi 公司生产;ESCALAB X⁺X 射线能谱仪(XPS),美国 Thermal scientific 公司生产;TU-1901 型紫外-可见分光光度计,北京普析通用仪器有限责任公司生产。

1.2 实验方法

1.2.1 纳米金负载两性粘胶纤维的制备原理

AuNPs@VAF-g-HPEI 的合成路线如图 1 所示。纳米金负载两性粘胶纤维的制备可分为 3 步:第 1 步,制备阴离子粘胶纤维(AVF)。由于粘胶纤维分子内及分子间氢键作用,使得大部分羟基封闭在晶区内,先用氢氧化钠溶液浸泡,使粘胶纤维溶胀活化,然后氯乙酸钠再与粘胶纤维发生亲核取代反应,进行羧甲基改性,制备阴离子改性粘胶纤维;第 2 步,制备两性粘胶纤维(VAF-g-HPEI)。超支化聚乙烯亚胺(HPEI)的胺基与阴离子改性粘胶纤维上的羧甲基发生酰胺缩合反应,实现 HPEI 在 VAF 上的接枝;第 3 步,纳米金负载两性粘胶纤维的制备。两性粘胶纤维可吸附氯金酸水溶液中的金离

子,然后在强还原剂还原下,金离子原位生成金纳米粒子 AuNPs,最终得到 AuNPs@VAF-g-HPEI 复合材料。

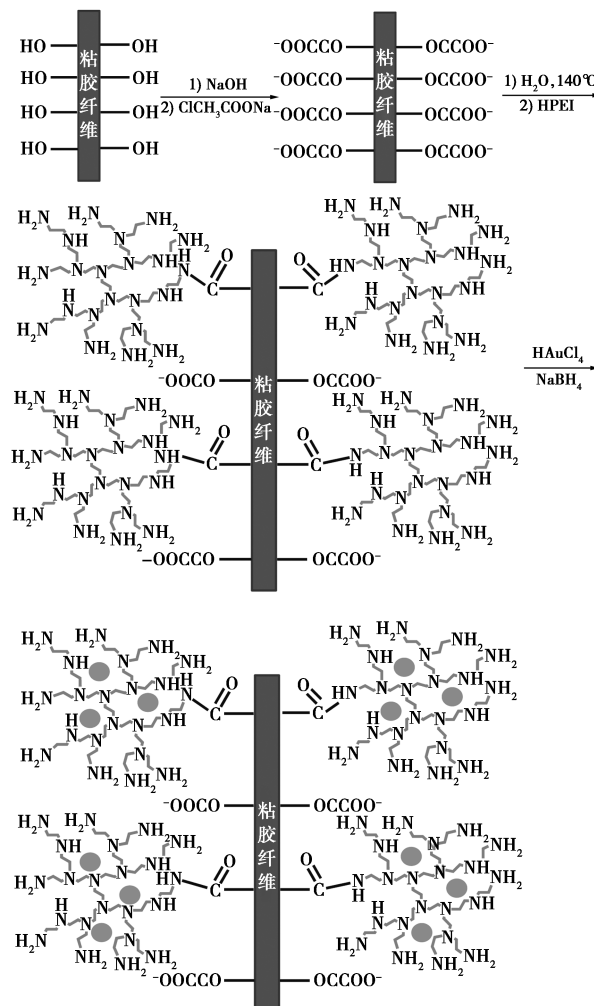


图 1 AuNPs@VAF-g-HPEI 的合成

1.2.2 阴离子粘胶纤维(AVF)的制备

称取干燥至恒重的粘胶纤维原纤维 3.0 g,放入 250 mL 烧杯 A 中,加入 150 mL 配置好的 1.0 mol/L 氢氧化钠水溶液,浸没原纤维,常温搅拌 0.5 h。称取 19.0 g 氯乙酸钠粉末,加入 100 mL 0.1 mol/L 氢氧化钠水溶液搅拌至完全溶解,0.5 h 后加入到烧杯 A 中,搅拌均匀,于 70°C 反应 5 h。反应结束后,用 0.1 mol/L 冰乙酸水溶液调节 pH 至 7 左右,用无水乙醇洗涤 2~3 次,真空烘箱 60°C 干燥。

1.2.3 两性粘胶纤维(VAF-g-HPEI)的制备

称取 0.5 g 无色粘稠的 HPEI(HPEI 与阴离子化粘胶纤维质量比为 1:1)放入 30 mL 圆底烧瓶中,加入 25 mL 去离子水,搅拌 2 h,使 HPEI 完全溶解,称取 0.5 g 干燥至恒重的阴离子化粘胶纤维加入高

压反应釜中,加入配好的 HPEI 溶液,使阴离子化粘胶纤维完全浸没。然后将高压反应釜密封,放入 140℃ 真空箱中反应 16 h。冷却后,将产物用 60~70℃ 去离子水洗涤至中性,然后在 60℃ 下真空干燥得到黄色产物。

1.2.4 AuNPs@ VAF-g-HPEI 的制备

称取干燥至恒重的 0.1 g 两性粘胶纤维,加入 400 mL 氯金酸水溶液 (2.0×10^{-4} mol/L), 搅拌 0.5 h, 将吸附 HAuCl_4 的纤维过滤并用去离子水洗涤 3 次, 纤维为金黄色或棕色。然后, 加入 400 mL 硼氢化钠水溶液 (2.0×10^{-2} mol/L) 混合, 搅拌, 纤维迅速变为褐色或黑色, 表明 AuNPs 形成, 0.5 h 后过滤出纤维, 用去离子水洗涤 3 次, 60℃ 真空干燥至恒重。

1.2.5 AuNPs@ VAF-g-HPEI 催化还原对硝基苯酚

配制 5.98×10^{-2} mol/L 对硝基苯酚溶液, 分别取 25 mL 到甲、乙 2 个锥形瓶中, 再分别加入 2.845 g 硼氢化钠, 乙瓶中再加入 0.0536 g 载金纤维, 甲瓶不加载金纤维做对照, 用紫外分光光度计跟踪测试甲乙溶液浓度。

1.2.6 AuNPs@ VAF-g-HPEI 催化还原次甲基蓝

配制 8×10^{-5} mol/L 次甲基蓝水溶液, 分别取 10 mL 到甲、乙 2 个锥形瓶中, 再分别往甲、乙瓶各加入 0.1 g 硼氢化钠, 乙瓶中加入 0.1 g 载金纤维, 甲瓶不加载金纤维做对照, 紫外分光光度计跟踪测试甲乙溶液的浓度。

1.3 结构表征与性能测试

采用溴化钾压片法对原粘胶纤维和改性复合粘胶纤维样品进行 FT-IR 测试, 波数范围为 $4000 \sim 400 \text{ cm}^{-1}$ 。利用 TU-1901 型双光束紫外-可见分光光度计对原粘胶纤维和改性复合粘胶纤维样品进行测定, 去离子水为参比液, 光谱扫描范围为 $200 \sim 700 \text{ nm}$ 。将干净的纤维粘贴在薄盖玻片上, 然后喷金, 利用扫描电镜观察纤维膜表面的形貌, 调整不同的倍数。利用 X 射线光电子能谱对原粘胶纤维和改性复合粘胶纤维样品进行 XPS 测试, 使用带单色器的铝靶 X 射线源, 工作电压为 15 kV, 发射电流为 15 mA。

粘胶纤维及改性纤维羧基官能团的测定: 按照文献[26]中所述的方法测定粘胶纤维的羧基含量: 移取配制好的次甲基蓝溶液和硼酸盐溶液各 25 mL, 在 250 mL 锥形瓶中混合, 加入 200 mg 阴离

子粘胶纤维, 搅动或震荡 20 h 以上, 从混合溶液中移取 2.5 mL 并转移到 50 mL 容量瓶中, 加入 5 mL 稀盐酸, 蒸馏水稀释至 50 mL, 静置一段时间, 测量吸光度, 并计算改性纤维中羧基质量摩尔浓度:

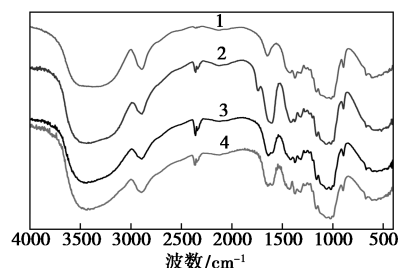
$$m_{\text{COOH}} = [(C_0 - C_1) \times 0.00313] / w \quad (1)$$

式中: m_{COOH} 为改性纤维中羧基质量摩尔浓度, mmol/g; C_0 为空白样中次甲基蓝的质量浓度 (不含纤维), mg/L; C_1 为样品中次甲基蓝的质量浓度 (含有纤维), mg/L; w 为干燥后纤维样品的质量, g。

2 结果与讨论

2.1 FT-IR 分析

粘胶纤维及改性粘胶纤维红外光谱图如图 2 所示。



1—VF; 2—AVF; 3—VAF-g-HPEI; 4—AuNPs@ VAF-g-HPEI

图 2 粘胶纤维及改性粘胶纤维红外光谱图

由图 2 可以看出, 在 3380 cm^{-1} 处为 $-\text{OH}$ 伸缩振动吸收峰, 2890 cm^{-1} 处尖峰为 $\text{C}-\text{H}$ 键伸缩振动峰, 这两处吸收峰没有发生明显变化, 说明在对粘胶纤维进行改性过程中, 粘胶纤维主要结构未发生变化。粘胶纤维在 1648 cm^{-1} 处有尖峰, 羟基的 $\text{O}-\text{H}$ 键以及纤维素中少量水的 $\text{O}-\text{H}$ 吸收峰在此处重合, 经过碱液溶胀预处理, 原纤维与氯乙酸钠反应后, 1648 cm^{-1} 处吸收峰向低频方向发生偏移, 偏移至 1610 cm^{-1} 并变宽, 且在 1748 cm^{-1} 处出现 1 个新的吸收峰, 是羧酸盐上 $\text{C}=\text{O}$ 对称伸缩振动及 COO^- 键吸收峰, 证明部分羟基经过反应变为羧基或羧酸盐的形式, 阴离子粘胶纤维改性成功。两性粘胶纤维 1610 、 1748 cm^{-1} 处吸收峰偏移至 1594 、 1653 cm^{-1} 处, 2 个小吸收峰 1594 cm^{-1} 处吸收峰为 COO^- 上 $\text{C}=\text{O}$ 不对称伸缩振动、 $\text{N}-\text{H}$ 变形和 $\text{C}-\text{N}$ 键伸缩振动, 1653 cm^{-1} 处为酰胺基团的 $\text{C}=\text{O}$ 伸缩振动频率特征峰, 证明阴离子粘胶纤维上的羧酸基团与 HPEI 的氨基发生酰胺化反应, HPEI 成功接枝到阴离子粘胶纤维上。载金粘胶纤维与两性粘胶纤维相比, 主要吸收峰并未发生明显变化, 也无新的特

征峰出现,说明吸附过程中,两性粘胶纤维和 AuNPs 之间没有新的化学键生成,两性粘胶纤维对 AuNPs 的稳定作用主要靠分子间作用力。

2.2 AuNPs@ VAF-g-HPEI 的形貌表征

粘胶纤维及改性粘胶纤维的扫描电镜图如图 3 所示。

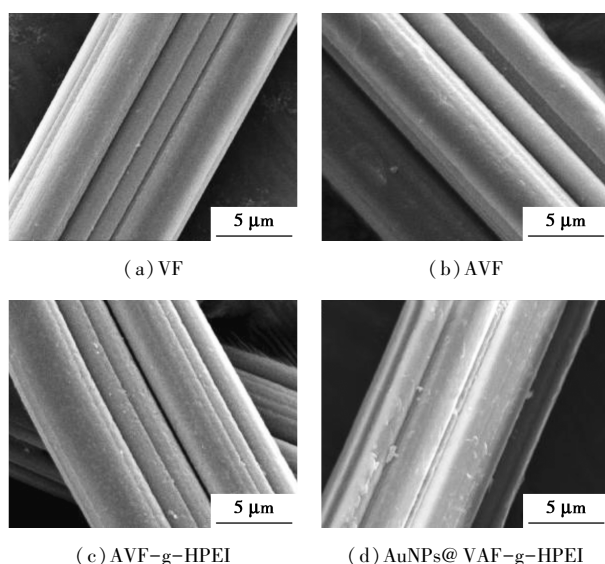
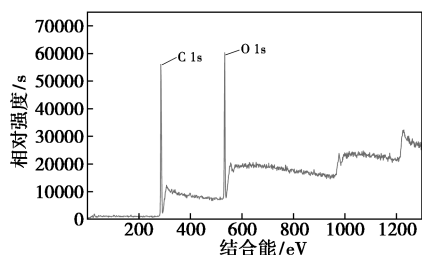


图 3 粘胶纤维及改性粘胶纤维的扫描电镜图

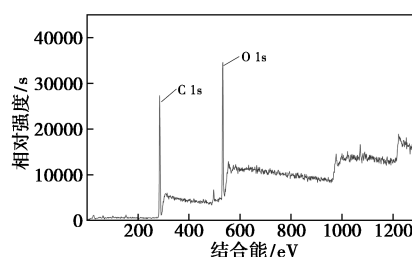
由图 3 中可以看出,粘胶纤维原纤维的表面光滑、清晰,纤维结构为圆柱状,直径约为 10 μm。经过碱液溶胀及羧甲基化后得到的阴离子粘胶纤维表面相对粗糙,但纤维结构并没有破坏。两性粘胶纤维与阴离子粘胶纤维类似,表面相对粗糙。载金粘胶纤维的表面形貌没有发生变化,说明金的负载没有影响纤维的主要结构,这与粘胶纤维的改性主要发生在表面有关。在粘胶纤维的分子内和分子间存在大量的氢键,特别是在纤维的晶区和内部,反应极化度不高。

2.3 AuNPs@ VAF-g-HPEI 表面元素及羧基质量摩尔浓度分析

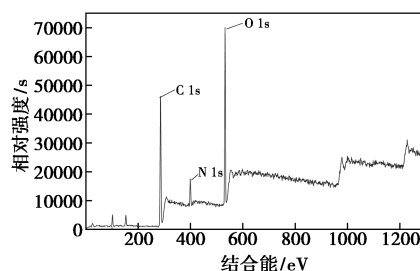
VF、AVF、AVF-g-HPEI 和 AuNPs@ VAF-g-HPEI 的 XPS 谱图如图 4 所示,粘胶纤维及改性粘胶纤维的表面元素及官能团分析如表 1 所示。



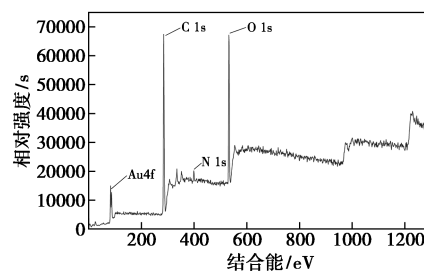
(a) VF



(b) AVF



(c) AVF-g-HPEI



(d) AuNPs@ VAF-g-HPEI

图 4 VF、AVF、AVF-g-HPEI 和 AuNPs@ VAF-g-HPEI 的 XPS 谱图

表 1 粘胶纤维及改性粘胶纤维的表面元素及官能团分析

纤维	羧基质量	酰胺基团质量	纤维表面
	摩尔浓度/ (mmol·kg ⁻¹)	摩尔浓度/ (mmol·kg ⁻¹)	C:N:O: Au 元素比
VF	0.45	—	3.00:0.05:1.00:0.00
AVF	109.25	—	2.37:0.03:1.00:0.00
AVF-g-HPEI	36.65	72.60	2.37:0.24:1.00:0.00
AuNPs@ AVF-g-HPEI	36.65	72.60	2.37:0.24:1.00:0.04

由图 4 和表 1 可知,粘胶纤维原纤维中的氮质量分数很低,只有少量醛基氧化生成的羧基,阴离子改性后,纤维表面的羧基明显增加,达 109.25 mmol/kg,同时纤维表面的氧元素增加。接枝 HPEI 后,阴离子纤维的羧基明显降低到 36.65 mmol/kg,同时生成了 72.60 mmol/kg 的酰胺键,两性粘胶纤维的氮元素质量分数明显增加,证明 HPEI 在纤维表面接枝成功。负载金纳米粒子后,两性粘胶纤维官能团

数量没有发生明显变化,同时表面金元素质量分数明显增加,说明金成功负载在纤维上。

2.4 AuNPs@ VAF-g-HPEI 负载纳米金的质量摩尔浓度

AuNPs@ VAF-g-HPEI 纳米金负载量如表 2 所示。

表 2 AuNPs@ VAF-g-HPEI 纳米金负载量

纤维	$m(\text{AVF-g-HPEI})/\text{g}$	$m(\text{AuNPs@ VAF-g-HPEI})/\text{g}$	$m(\text{AuNPs})/(\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1})$
1 [#]	0.1277	0.1517	1.0094
2 [#]	0.1103	0.1306	0.9347
3 [#]	0.1402	0.1651	0.9094

从表 2 中可以看出,负载金纳米粒子后,改性粘胶纤维的质量明显增加,金纳米粒子的最高负载量可达 1.009 4 mmol/g。

2.5 AuNPs@ VAF-g-HPEI 催化还原对硝基苯酚溶液

AuNPs@ VAF-g-HPEI 催化对硝基苯酚还原反应结果如图 5 所示。

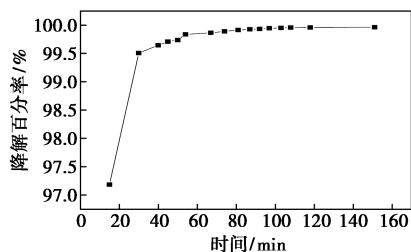


图 5 AuNPs@ VAF-g-HPEI 催化对硝基苯酚还原反应

由图 5 可以看出,载金粘胶纤维催化对硝基苯酚溶液,15 min 内其降解率达到 97.18%,30 min 降解率达到 99.51%,到 151 min 降解率达到 99.97%。

未加入 AuNPs@ VAF-g-HPEI,160 min 对硝基苯酚溶液颜色浓度无明显变化,说明 AuNPs@ VAF-g-HPEI 具有非常高效的催化能力。

2.6 AuNPs@ VAF-g-HPEI 催化还原次甲基蓝染料

AuNPs@ VAF-g-HPEI 催化次甲基蓝降解情况如图 6 所示。

由图 6 可以看出,加入 0.004 4 g AuNPs@ VAF-g-HPEI 催化还原次甲基蓝效果显著,114 min 降解率高达 96.59%。对照实验硼氢化钠催化次甲基蓝溶液 500 min 时降解率不足 90%。

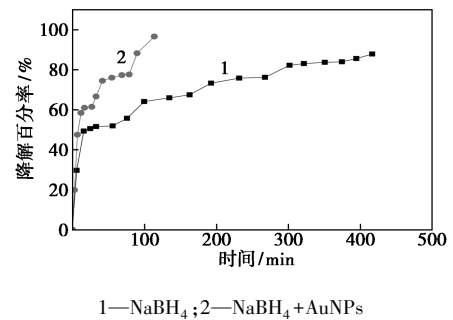


图 6 AuNPs@ VAF-g-HPEI 催化次甲基蓝降解情况

3 结论

(1)以氯乙酸钠为改性试剂对粘胶纤维进行羧甲基化改性,制备了阴离子粘胶纤维,测得羧基质量摩尔浓度为 53.19 mmol/kg。采用超支化聚乙烯亚胺(HPEI)大分子改性试剂,在 140℃ 高压水热环境下与阴离子粘胶纤维实现了酰胺化接枝反应,制备了 AVF-g-HPEI,阴离子纤维的羧基明显降低到 36.65 mmol/kg,同时生成了 72.60 mmol/kg 的酰胺键。

(2)以 AVF-g-HPEI 为模板、氯金酸为金源、硼氢化钠为还原剂原位制备了 AuNPs@ VAF-g-HPEI。AuNPs@ VAF-g-HPEI 表面金元素质量摩尔浓度明显增加,纤维上负载的 AuNPs 可达到 1.009 4 mmol/g。

(3)AuNPs@ VAF-g-HPEI 催化硼氢化钠还原对硝基苯酚溶液(6×10^{-2} mol/L)的降解率可达到 99.97%,催化硼氢化钠还原次甲基蓝溶液(8×10^{-5} mol/L)的降解率可达到 96.60%。

参考文献

- [1] Wang W, Zhang P, Zhang S, *et al.* Structure and properties of novel regenerated cellulose fibers prepared in NaOH complex solution [J]. Carbohydrate Polymers, 2013, 98(1): 1031-1038.
- [2] Baksheev I P, Butyagin P A. World production of viscose fibres [J]. Fibre Chemistry, 1997, 29(4): 221-224.
- [3] Li W B, Ke G Z, Li G W, *et al.* Study on the structure and properties of viscose/wool powder blended fibre [J]. Fibres & Textiles in Eastern Europe, 2015, 23(1): 26-29.
- [4] Beronja J. Lyocell fibres-New generation of man-made cellulosic fibres [J]. Tekstil, 1996, 45(7): 361-366.
- [5] Lipp-Symonowicz B, Sztajnowski S, Wojciechowska D. New commercial fibres called 'Bamboo Fibres'-Their structure and properties [J]. Fibres & Textiles in Eastern Europe, 2011, 19(1): 18-23.
- [6] Shen Q, Liu D S, Gao Y, *et al.* Surface properties of bamboo fiber

- and a comparison with cotton linter fibers[J]. Colloids & Surfaces B Biointerfaces, 2004, 35(3-4): 193-195.
- [7] Perepelkin K E. Principles and methods of modification of fibres and fibre materials. A review[J]. Fibre Chemistry, 2005, 37(2): 123-140.
- [8] Schimper C B, Ibanescu C, Bechtold T. Effect of alkali pre-treatment on hydrolysis of regenerated cellulose fibers (part 1: viscose) by cellulases[J]. Cellulose, 2009, 16(6): 1057-1068.
- [9] Canché-Escamilla G, Pacheco-Catalán D E, Andrade-Canto S B. Modification of properties of rayon fibre by graft copolymerization with acrylic monomers[J]. Journal of Materials Ence, 2006, 41(22): 7296-7301.
- [10] Perin Z, Maver U, Pivec T, et al. Novel cellulose based materials for safe and efficient wound treatment[J]. Carbohydrate Polymers, 2014, 100: 55-64.
- [11] Wu Q H, Chen S X, Luo S. H., et al. Aminating modification of viscose fibers and their CO₂ adsorption properties[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2016, 132: 42840.
- [12] Suteu D, Coseri S, Zaharia C, et al. Modified cellulose fibers as adsorbent for dye removal from aqueous environment[J]. Desalination and Water Treatment, 2017, 90(SEP.): 341-349.
- [13] Wang Y, Yin F, Chen S, et al. Preparation of a thermosensitive fiber and its carbon dioxide adsorption/desorption properties[J]. Reactive & Functional Polymers, 2016, 103: 72-80.
- [14] Zeng H H, Wang L, Zhang D, et al. Highly efficient and selective removal of mercury ions using hyperbranched polyethylenimine functionalized carboxymethyl chitosan composite adsorbent[J]. Chemical Engineering Journal, 2019, 358: 253-263.
- [15] Bairagi N, Gulrajani M L, Deopura B L, et al. Dyeing of N-modified viscose rayon fibres with reactive dyes[J]. Coloration Technology, 2005, 121(3): 113-120.
- [16] Emam H E, Mowafi S, Mashaly H M, et al. Production of antibacterial colored viscose fibers using in situ prepared spherical Ag nanoparticles[J]. Carbohydrate Polymers, 2014, 110: 148-155.
- [17] Fras-Zemljic, Kokolj L, Vanja, Ćakara, et al. Antimicrobial and antioxidant properties of chitosan-based viscose fibres enzymatically functionalized with flavonoids[J]. Textile Research Journal, 2011, 81(15): 1532-1540.
- [18] Akbari M, Dadadashian F, Kordestani S S, et al. Enzymatic modification of regenerated cellulosic fabrics to improve bacteria sorption properties[J]. Journal of Biomedical Materials Research Part A, 2013, 101(6): 1734-1742.
- [19] Dall'Acqua L, Tonin C, Peila R, et al. Performances and properties of intrinsic conductive cellulose-polypyrrole textiles[J]. Synthetic Metals, 2004, 146(2): 213-221.
- [20] Kim J S, Cho iU S, Ko Y G, et al. Study on characteristics of phosphates and transition-metal complexes synthesized onto viscose rayon felt for flame retardancy[J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2002, 8(3): 218-224.
- [21] Totolin V, Sarmadi M, Manolache S O, et al. Environmentally friendly flame-retardant materials produced by atmospheric pressure plasma modifications[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2012, 124(1): 116-122.
- [22] Bychkova E V, Panova L G. Structure and properties of fireproof viscose fibres modified with dimethyl methylphosphonate[J]. Fibre Chemistry, 2003, 35(6): 450-451.
- [23] Biliuta G, Coseri S. Magnetic cellulosic materials based on TEMPO-oxidized viscose fibers[J]. Cellulose, 2016, 23(6): 3407-3415.
- [24] Rehan M, Mowafi S, Abdelmoez Aly S, et al. Microwave-heating for in-situ Ag NPs preparation into viscose fibers[J]. European Polymer Journal, 2017, 86: 68-84.
- [25] Zheng J, Song F, Wang X L, et al. In-situ synthesis, characterization and antimicrobial activity of viscose fiber loaded with silver nanoparticles[J]. Cellulose, 2014, 21(4): 3097-3105.
- [26] Emam H E, El-Hawary N S, Ahmed H B. Green technology for durable finishing of viscose fibers via self-formation of AuNPs[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2017, 96: 697-705. ■
-
- (上接第 176 页)
- [9] 张彤, 张悦炜, 张世著, 等. 可见光响应型窄带隙半导体光催化材料的研究及应用进展[J]. 材料导报, 2009, (3): 28-32.
- [10] Li J, Zhang M, Li Q, et al. Enhanced visible light activity on direct contact Z-scheme g-C₃N₄/TiO₂ photocatalyst[J]. Applied Surface Science, 2016, 391: 184-193.
- [11] 傅遍红, 郭淑慧, 傅敏, 等. g-C₃N₄/TiO₂ 复合纳米材料的制备及其光催化性能分析[J]. 功能材料, 2014, (12): 12138-12144.
- [12] Kong X. Preparation and hygrothermal performance of composite phase change material wallboard with humidity control based on expanded perlite/diatomite/paraffin[J]. Journal of Central South University of Technology, 2018, 25(10): 2387-2398.
- [13] 刘宏伟, 任学昌, 万建新, 等. g-C₃N₄/TiO₂ 复合光催化剂的制备及其可见光催化性能[J]. 工业水处理, 2019, (2): 30-33.
- [14] Sun Z, Li C, Yao G, et al. In situ generated g-C₃N₄/TiO₂ hybrid over diatomite supports for enhanced photodegradation of dye pollutants[J]. Materials & Design, 2016, 94: 403-409.
- [15] Cheng Y, He L. Synthesis and characterization of Nd-Doped ZSM-5 zeolite from diatom mud[J]. Key Engineering Materials, 2017, 727: 422-426.
- [16] 姜广明, 马海旭, 梁杨, 等. 无机建筑涂料标准介绍和成分分析[J]. 工程质量, 2019, (5): 38-41.
- [17] 周万娇, 傅敏, 等. g-C₃N₄/TiO₂ 光催化剂的制备及其性能研究[J]. 化学工程, 2016, 44(4): 11-17.
- [18] 黎经纬, 傅敏, 董帆, 等. 以偏钛酸浆料制备氮掺杂纳米二氧化钛及其可见光催化性能研究[J]. 人工晶体学报, 2014, 43(4): 974-979.
- [19] Hamilton J W J, Byrne J A, Dunlop P S M, et al. Evaluating the mechanism of visible light activity for N, F-TiO₂ using Photoelectrochemistry[J]. J Phys Chem C, 2014, 118(23): 12206-12215.
- [20] Sun Q, Hu X, Zheng S, et al. Effect of calcination on structure and photocatalytic property of N-TiO₂/g-C₃N₄@ diatomite hybrid photocatalyst for improving reduction of Cr(VI)[J]. Environmental Pollution, 2019, 245: 53-62.
- [21] 刘振宇, 郑经堂, 王茂章, 等. 多孔炭的纳米结构及其解析[J]. 化学进展, 2001, 13(1): 10-18. ■