

DOI: 10.3969/j.issn.1671-024x.2025.06.004

PVA 改性铁离子配位 PAA 纤维基功能织物的制备及其对亚甲基蓝的处理

封 严¹, 李雅琪¹, 徐乃库²

(1. 天津工业大学 纺织科学与工程学院, 天津 300387; 2. 天津工业大学 材料科学与工程学院, 天津 300387)

摘要: 为推动铁离子配位聚丙烯酸(PAA)纤维在染料废水处理领域的应用,利用聚乙烯醇(PVA)改性铁离子配位PAA纤维,提高其力学与耐水性能,并采用经纬编织技术以PVA改性铁离子配位PAA纤维为纬线、聚酯纤维为经线编织平纹织物,将平纹织物用作过滤介质处理亚甲基蓝(MB)水溶液,研究织物结构及其脱色MB水溶液性能,并分析其机理;为抑制过滤中铁离子的流失,纺制了具有截留铁离子功能的PVA改性PAA纤维,将其作为纬线、以聚酯纤维为经线编织新平纹织物;将2种织物简单叠加构建过滤单元,实现催化H₂O₂脱色MB的同时可有效抑制铁离子流失的目标。结果表明:与铁离子配位PAA纤维相比,PVA改性铁离子配位PAA纤维的断裂强度提高了32.9%,而溶胀率降低了49.2%,为织物制备与应用提供了便利;织物具有疏松多孔结构,可作为过滤介质在重力驱动下稳定脱色MB水溶液,480 min运行期内通量为11.5 L/(m²·h);织物中PVA改性铁离子配位PAA纤维为MB水溶液高效脱色提供活性位点,可催化H₂O₂生成羟基自由基(·OH),织物依靠·OH非选择性地氧化分解MB,致使MB脱色率达98.2%,TOC去除率达83.0%,而织物中PVA改性PAA纤维则可截留洗脱的铁离子,使过滤单元的平均铁离子浸出质量浓度仅为0.8 mg/L,提高了过滤单元的应用性能。

关键词: 聚丙烯酸;聚乙烯醇;功能织物;织物叠加;亚甲基蓝处理

中图分类号: TS155.6

文献标志码: A

文章编号: 1671-024X(2025)06-0021-10

Preparation of PVA-modified iron ion-coordinated PAA fiber-based functional fabric and its treatment of methylene blue

FENG Yan¹, LI Yaqi¹, XU Naiku²

(1. School of Textile Science and Engineering, Tiangong University, Tianjin 300387, China; 2. School of Material Science and Engineering, Tiangong University, Tianjin 300387, China)

Abstract: In order to promote the application of iron ion-coordinated poly (acrylic acid) (PAA) fibers in the field of dye wastewater treatment, the modification of iron ion-coordinated PAA fibers with polyvinyl alcohol (PVA) was carried out to improve the mechanical and water resistance properties of resulting fibers. Weaving technique was adopted to braid a plain fabric with PVA-modified iron ion-coordinated PAA fibers as wefts and polyester fibers as warps, and the plain fabric was then used as a filtration medium to treat methylene blue (MB) aqueous solution. The structure and MB aqueous solution-decolorizing performance of the fabric as well as the decolorization mechanism of MB aqueous solution caused by the fabric were investigated in detail. In order to restrain the loss of iron ions during filtration, PVA-modified PAA fibers with the function of retaining iron ions were prepared, and a new plain fabric was then braided with PVA-modified PAA fibers as wefts and polyester fibers as warps. The two fabrics prepared above were simply superimposed to construct a filtration unit, and the filtration unit could catalyze H₂O₂ to decolorize MB and simultaneously effectively restrain the loss of iron ions. The results showed that the tensile strength of PVA-modified iron ion-coordinated PAA fiber was increased by 32.9%, and its swelling ratio was decreased by 49.2% compared to those of iron ion-coordinated PAA fiber, which could create

收稿日期: 2024-04-12

基金项目: 国家自然科学基金项目(51103100);国家海洋局产业链协同创新项目(BHSF2017-01)

通信作者: 封 严(1975—),女,博士,教授,主要研究方向为新型纤维材料和功能非织造材料。E-mail: fengyan@tiangong.edu.cn

convenience for the preparation and application of fabric. The fabric has a loose and porous structure, enabling it to act as a filtration medium for the stable decolorization of MB aqueous solution under gravity-driven conditions, with a flux of 11.5 L/(m²·h) during a 480 min operation period. The PVA-modified iron ion-coordinated PAA fibers in the fabric provide active sites for the efficient decolorization of MB aqueous solution, which can catalyze H₂O₂ to generate hydroxyl radicals (\cdot OH). The fabric relies on \cdot OH to non-selectively oxidize and decompose MB, resulting in a MB decolorization rate of 98.2% and a TOC removal rate of 83.0%. In contrast, the PVA-modified PAA fibers in the fabric can trap eluted iron ions, reducing the average iron ion leaching concentration of the filtration unit to only 0.8 mg/L and ultimately improving the application performance of the filtration unit.

Key words: poly(acrylic acid) (PAA); polyvinyl alcohol (PVA); functional fabric; fabric superimposition; methylene blue (MB) treatment

印染行业作为耗水大户,其生产过程会产生大量废水,其中含有各种有机染料。染料废水因其具有有机污染物浓度高、色度强、pH 变化大、难降解、成分复杂等特点,不仅会污染环境,也会对人类生命健康造成威胁^[1-2]。因此,开发能够有效净化染料废水的新材料和新技术具有重要意义。近年来,Fenton 氧化技术因其能原位生成羟基自由基(\cdot OH),进而可利用 \cdot OH 非选择性矿化有机染料而备受关注^[3]。传统均相 Fenton 氧化技术存在 pH 适用范围窄、易形成大量铁泥和催化剂不可回收等缺点,H₂O₂ 自身的自由基清除作用会促使其自发分解,同时造成氧化剂的浪费,这些弊端使传统均相 Fenton 氧化技术发展受到限制。H₂O₂ 原位生成法可使缓慢合成的 H₂O₂ 在催化剂表面立即分解产生 \cdot OH 而避免无效分解,极大提高了 H₂O₂ 的利用率,从而降低运行成本,但 H₂O₂ 生成速率低限制了其规模应用。

异相 Fenton 氧化技术利用固体催化剂(常以载体负载活性铁物种制得)处置染料废水,固体催化剂可通过控制铁泥的产生提高亚铁离子的再生速率,从而减少 H₂O₂ 的分解损耗,可有效避开上述缺陷且安全高效^[4-5]。Amelia 等^[6]将铁物种负载到 2 种不同类型的多孔碳(包括生物质衍生碳和聚合物衍生碳)上制备异相 Fenton 催化剂,结果发现,与以其他碳材料为载体制备的催化剂相比,以介孔碳为载体制备的催化剂氧化降解亚甲基蓝的速率显著提升,拥有更好的去除有机污染物能力。Jin 等^[7]将铁-二吡啶甲酰胺络合物负载在二氧化硅颗粒上开发了一种新异相催化剂(Fedpa@SiO₂),并在 pH 值为 6~10 的条件下降解有机污染物,结果表明,催化剂 Fedpa 仅可去除 44.8% 的 2,4-二氯苯酚,而催化剂 Fedpa@SiO₂ 则可去除 95% 的 2,4-二氯苯酚,该负载型催化剂拥有更高的催化性能。尽管如此,由于铁物种与载体之间缺乏有效的相互作用,使用过程中铁物种的洗脱不可避免,因此,催化活性会随循环使用次数的增加而大大减弱。这种情

况下,寻找与铁物种存在强相互作用的载体已成为促进异相 Fenton 过程大规模应用的关键点,具有大比表面积和强配位基团的聚合物纤维为这一问题的有效解决带来了希望。

聚丙烯酸(PAA)作为一种富含羧基的可纺丝线性聚合物^[7-9],通过湿法纺丝可将其制成具有大比表面积的纤维材料,其又可利用羧基与铁离子间的配位作用牢牢固定铁离子^[10],因此,以 PAA 纤维为载体可制得异相 Fenton 催化纤维,其已在染料废水处理领域获得应用^[11]。尽管如此,由于 PAA 优异的亲水性,PAA 纤维在水环境中易溶胀,从而导致铁离子浸出,同时造成催化活性衰减。聚乙烯醇(PVA)作为一种富含羟基的线性聚合物,其侧链的羟基可与 PAA 的羧基发生酯化反应,进而交联 PAA 大分子链^[12],最终在改善 PAA 纤维耐水性的基础上赋予 PAA 纤维优异的应用性能。PAA 纤维为一维材料,其最终的规模应用应以织物形态进行,这种情况下,通过经纬编织技术设计一种以 PAA 纤维为纬线、以聚酯纤维为经线的二维织物,其中,聚酯纤维为织物提供力学支撑,铁离子配位 PAA 基 Fenton 催化纤维为织物提供催化 H₂O₂ 氧化分解染料的活性位点,而纵横交错的疏松多孔结构则为过滤染料废水创造了条件,由此可有效推动 PAA 基 Fenton 催化纤维在染料废水处理领域的应用。

本文首先引入 PVA 改性 PAA,制备耐水性铁离子配位 PAA 纤维;随后采用经纬编织技术设计功能织物,探究功能织物作为过滤介质处置染料废水的能力;为进一步减少应用过程中铁离子的洗脱,将氧化石墨烯(GO)和抗坏血酸引入改性后的 PAA 纺丝液中,制备具有截留铁离子能力的湿纺纤维;并以其为纬线,以聚酯纤维为经线编织用于截留铁离子的织物。将上述 2 种织物简单叠加后处理染料废水,研究叠加织物处理 MB 水溶液的性能,并分析 MB 水溶液的脱色机理,以期推动织物在染料废水处置方面的应用。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

试剂:丙烯酸(AA),化学纯,上海市麦克林化学试剂有限公司;过氧化氢(H_2O_2 ,质量分数30%)、盐酸羟胺($HONH_2Cl$)、浓硫酸(H_2SO_4 ,质量分数98%),均为分析纯,天津市科密欧化学试剂有限公司;马来酸酐(MA)、过氧化苯甲酰(BPO),均为分析纯,上海阿拉丁生化科技股份有限公司;氢氧化钠(NaOH),分析纯,天津市风船化学试剂科技有限公司;无水氯化铁($FeCl_3$),化学纯,国药集团化学试剂股份有限公司;氯化亚铁($FeCl_2 \cdot 4H_2O$),分析纯,上海展云化学试剂有限公司;氧化石墨烯(GO),工业级,常州昂星新型碳材料有限公司;抗坏血酸($C_6H_8O_6$),试剂级,上海泰坦科技股份有限公司;亚甲基蓝(MB)、邻菲罗啉($C_{12}H_8N_2 \cdot H_2O$),均为化学纯,天津市天新精细化工开发中心;聚乙烯醇(PVA),分析纯,安徽皖维集团有限公司;聚酯纱线(40S/2),义乌明荣线业有限公司;去离子水,天津蓝洋工业用水经营部。

仪器:Gemini SEM500型热场发射扫描电子显微镜,德国Zeiss公司;BX43型成像显微镜,日本Olympus公司;YG026型电子单纤维强力仪,温州际高测试仪器有限公司;Avio 200型电感耦合等离子体发射光谱仪,美国Perkin Elmer公司;BT100L型蠕动泵,保定雷弗流体技术有限公司;TU-1810型紫外可见分光光度计,北京普析通用仪器有限公司;JC200DM型接触角测试仪,上海中辰数字技术设备有限公司;NEXSA型X射线光电子能谱仪,美国ThermoFisher Scientific公司;JES-FA200型电子顺磁共振,日本JEOL公司;TOC-L CPH型总有机碳分析仪,日本Shimadzu公司。

1.2 织物制备

1.2.1 PVA改性铁离子配位PAA纤维的制备

根据文献[11]合成PAA;将PVA与27.0 g去离子水混合,并将混合物静置12 h,使PVA充分溶胀,在93 °C下磁力搅拌混合物2 h,使PVA完全溶解;将3.0 g PAA加入上述PVA溶液中,并在85 °C下磁力搅拌混合物,直至PAA完全溶解,冷却至室温,并静置12 h以除去气泡。将上述溶液以0.7 mL/min的流速泵入孔径为0.42 mm的单孔喷丝头,使从喷丝头挤出的细流在由400.00 g去离子水、120.00 g浓硫酸、60.56 g $FeCl_2 \cdot 4H_2O$ 和5.49 g $FeCl_3$ 组成的凝固浴中凝固为细丝;同时在凝固浴中执行铁离子配位反应(4 h),将制得的长丝切断成2 cm的短纤维,拉伸后在真空干燥箱中进行紧张热定型处理,定型时间与温度分别为5 h和100 °C,最终获得PVA改性铁离子配位PAA纤维。

将上述未添加PVA且拉伸16倍的铁离子配位PAA纤维命名为 F_0 ;将添加占PAA质量2%的PVA并拉伸14倍的铁离子配位PAA纤维命名为 F_1 ;将添加占PAA质量3%的PVA并拉伸14倍的铁离子配位PAA纤维命名为 F_2 。

1.2.2 具有截留铁离子功能的纤维的制备

将0.015 g GO与20.00 g去离子水混合,在室温下磁力搅拌混合物30 min,随后超声分散30 min;将0.09 g PVA与7.00 g去离子水混合,并将混合物静置12 h,使PVA充分溶胀,在93 °C下磁力搅拌混合物2 h,使PVA完全溶解;随后将PVA溶液与GO分散液混合,并在室温下磁力搅拌30 min,向PVA、GO混合液中加入3.000 g PAA和0.015 g抗坏血酸,并在85 °C下磁力搅拌混合物直至PAA和抗坏血酸完全溶解;将溶液冷却至室温,静置12 h以除去气泡;按上述方法制备纺丝细流,并在由400 g去离子水和120 g浓硫酸组成的凝固浴中凝固纺丝细流;2 h后将所得纤维切断成2 cm长的短纤维,经20倍拉伸后在真空干燥箱中于60 °C下紧张热定型12 h,制备具有截留铁离子功能的纤维 F_3 。

1.2.3 功能织物的制备

采用经纬编织技术制备功能化平纹织物。其中,完全以聚酯纤维为经、纬线编织的织物命名为 M_P ;以聚酯纤维为经线、以PVA改性铁离子配位PAA纤维 F_2 为纬线编织的织物命名为 M_C ;以聚酯纤维为经线、以具有截留铁离子功能的纤维 F_3 为纬线编织的织物命名为 M_R 。织物制备流程如图1所示。

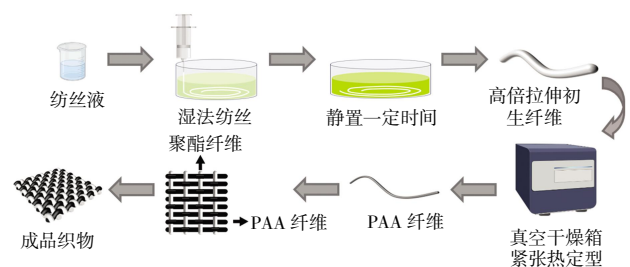


图1 织物制备流程

Fig.1 Flowchart of fabric preparation

1.3 测试与表征

1.3.1 纤维性能测试

(1) 元素分析:利用NEXSA型X射线光电子能谱仪分析纤维样品表面的元素。

(2) 力学性能:利用BX43型成像显微镜在室温下测量纤维的直径,然后利用YG026型电子单纤维强度测试仪以10 mm/min的速率拉伸10 mm长的纤维,获得应力-应变曲线,根据式(1)和式(2)计算断裂

强度:

$$A = \pi r^2 \quad (1)$$

$$P = \frac{F}{A} \quad (2)$$

式中: A 为纤维的横截面积(mm^2); P 为纤维的断裂强度(MPa); F 为纤维的断裂强力(N)。

(3) 溶胀率: 将已知质量的干纤维浸入 100 mL 去离子水中, 间隔一定时间后用滤纸去除表面水分, 重新称量纤维质量, 根据式(3)计算溶胀率:

$$G = \frac{m_1 - m_0}{m_0} \times 100\% \quad (3)$$

式中: G 为纤维的溶胀率(%); m_1 为溶胀后纤维的质量(g); m_0 为初始纤维的质量(g)。

(4) 吸附铁离子性能: 将已知质量的纤维 F_3 浸入铁离子溶液中, 室温下磁力搅拌使纤维 F_3 充分吸附铁离子, 利用 Avio 200 型电感耦合等离子体发射光谱仪分析给定时间间隔内溶液中的铁离子浓度, 并利用式(4)计算纤维 F_3 的铁离子吸附容量:

$$q = \frac{(C_a - C) \times V_m}{m} \quad (4)$$

式中: q 为纤维 F_3 对铁离子的吸附容量 (mg/g); C_a 为铁离子的初始质量浓度; C 为吸附后溶液中的铁离子质量浓度(mg/L); V_m 为铁离子溶液的体积(L); m 为纤维 F_3 的质量(g)。

(5) 纤维催化性能: 室温下将 10 mL 质量浓度为 20 mg/L 的 MB 水溶液加入到 30 mL 玻璃小瓶中, 并量取 2 μL H_2O_2 至玻璃小瓶中; 称取 0.06 g 纤维, 并将其加入到上述 MB 水溶液中, 不断振荡玻璃小瓶; 利用 TU-1810 型紫外可见分光光度计监测目标溶液在 664 nm 波长下的吸光度值; 通过式(5)计算 MB 水溶液的脱色率(DE)以评价纤维的催化性能。当 DE 高于 90% 时, 记录反应时间, 随后将纤维从玻璃小瓶中取出, 并用滤纸吸干纤维表面残留的水分, 重复上述步骤使纤维脱色新的 MB 水溶液, 以评价其重复使用性。在每次使用结束后用移液枪从玻璃小瓶中取 1 mL 脱色后的 MB 水溶液, 根据文献[11]方法按照式(6)和式(7)计算纤维试样的平均铁离子浸出浓度。

$$\text{DE} = \frac{C_0 - C_1}{C_0} \times 100\% \quad (5)$$

$$C_i = \frac{A_i - 0.04329}{0.23243} \times 100\% \quad (6)$$

$$\text{TLAII} = \frac{\sum_{i=1}^n C_i}{n} \quad (7)$$

式中: DE 为脱色率(%); C_0 为初始 MB 水溶液的质量浓度(mg/L); C_1 为脱色后 MB 水溶液的质量浓度(mg/L),

MB 水溶液的浓度根据浓度与吸光度的标准曲线求得; C_i 为纤维试样在每个循环周期中浸出的铁离子质量浓度(mg/L); A_i 为容量瓶中混合溶液在 510 nm 波长下的吸光度; TLAII 为若干个循环周期的平均铁离子浸出质量浓度(mg/L); n 为循环周期数。

(6) 自由基测定: 利用 JES-FA200 型电子顺磁共振波谱仪(EPR)监测 MB 脱色过程中产生的羟基自由基。

1.3.2 织物性能测试

(1) 表面形貌: 采用电沉积法在样品上喷金, 利用 Gemini SEM500 型热场发射扫描电子显微镜(FESEM)在 10.0 kV 的加速电压下观察样品的形态结构。

(2) 织物厚度: 利用测厚仪在 5 个不同位置测量织物的厚度, 计算平均值, 以描述织物的厚度。

(3) 织物密度: 将指定尺寸的织物沿经向或纬向剪开, 通过计算 10 cm 长织物中纱线根数来描述织物的经、纬密度。

(4) 织物紧度: 可反映织物中经、纬线排列的紧密程度, 分为经向紧度和纬向紧度, 根据式(8)和式(9)计算经向、纬向紧度:

$$E_T = \frac{d_T}{a} \times 100\% \quad (8)$$

$$E_W = \frac{d_W}{b} \times 100\% \quad (9)$$

式中: E_T 和 E_W 分别为经向、纬向紧度; d_T 和 d_W 分别为经线和纬线的直径(mm); a 和 b 分别为相邻 2 根经线或纬线之间的平均中心距离(mm)。

(5) 织物平方米克重: 称取指定尺寸织物的质量, 并根据式(10)计算平方米克重:

$$W = \frac{G}{S} \quad (10)$$

式中: W 为织物平方米克重(g/m^2); G 为织物的质量(g); S 为织物的面积(m^2)。

(6) 收缩率: 室温下将一定尺寸的织物完全浸入 100 mL 去离子水中, 10 min 后再次测量其纬向长度, 并利用式(11)计算收缩率:

$$S_b = \frac{L_a - L_b}{L_a} \times 100\% \quad (11)$$

式中: S_b 为织物纬向的收缩率(%); L_a 为收缩前织物纬向的长度(cm); L_b 为收缩后织物纬向的长度(cm)。

(7) 水接触角: 利用配备有高分辨率 CCD 摄像机的 JC200DM 型接触角测试仪在室温下测量织物多个位置的水接触角, 计算平均值以描述平纹织物的亲疏水性, 并记录水滴完全润湿平纹织物的时间。

(8) 应用性能: 以 20 mg/L 的 MB 水溶液模拟染料废水, 利用平纹织物过滤、净化染料废水。将 50 μL

H₂O₂ 水溶液加入到 250 mL 质量浓度为 20 mg/L 的 MB 水溶液中,将平纹织物裁剪成所需的形状与尺寸,放入织物夹持器中,通过夹持器的串联构建不同的过滤单元。将仅由 1 层 M_P 组成的过滤单元命名为 U-0; 将仅由 1 层 M_C 组成的过滤单元命名为 U-1; 将由 1 层 M_C 和 1 层 M_R 组成的过滤单元命名为 U-2; 将由 1 层 M_C 和 2 层 M_R 组成的过滤单元命名为 U-3; 将由 2 层 M_C 和 2 层 M_R 组成的过滤单元命名为 U-4。利用 BT100L 型蠕动泵将上述 MB 水溶液泵入容器中,容器位于织物夹持器顶部,并用塑料管与织物夹持器相连,在重力作用下 MB 水溶液流经平纹织物,平纹织物在催化 H₂O₂ 氧化分解 MB 的同时截留洗脱的铁离子,脱色染料废水,同时有效降低水体中的铁离子浓度,达到排放标准。过滤装置示意如图 2 所示。

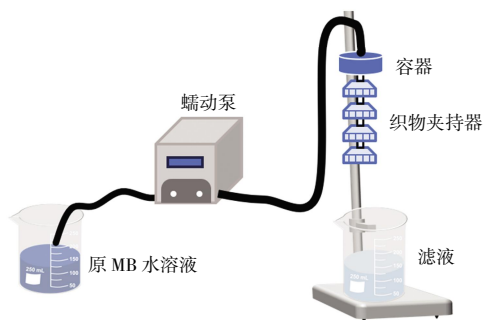


图 2 过滤装置示意

Fig.2 Schematic of filtration device

每隔 40 min 利用 1.3.5 节所述方法分析滤液中 MB 浓度,并计算脱色率和平均铁离子浸出浓度,利用式(12)计算通量:

$$J = \frac{V_f}{(A_f \times t_f)} \quad (12)$$

式中: J 为 MB 水溶液的通量(L/(m²·h)); V_f 为给定时间间隔内收集的滤液体积(L); A_f 为平纹织物的面积(m²); t_f 为过滤时间(h)。

利用 TOC-L CPH 总有机碳分析仪测量初始 MB 水溶液和滤液中的总有机碳(TOC)含量,并根据式(13)计算 TOC 去除率。

$$T = \frac{D_0 - D_i}{D_0} \times 100\% \quad (13)$$

式中: T 为 TOC 去除率(%); D_0 为初始 MB 水溶液中的 TOC 质量浓度(mg/L); D_i 为滤液中的 TOC 质量浓度(mg/L)。

2 结果与讨论

2.1 PVA 添加量对纤维性能的影响

图 3 所示为不同 PVA 添加量下所得铁离子配位

PAA 纤维的力学性能以及耐水性能测试结果。

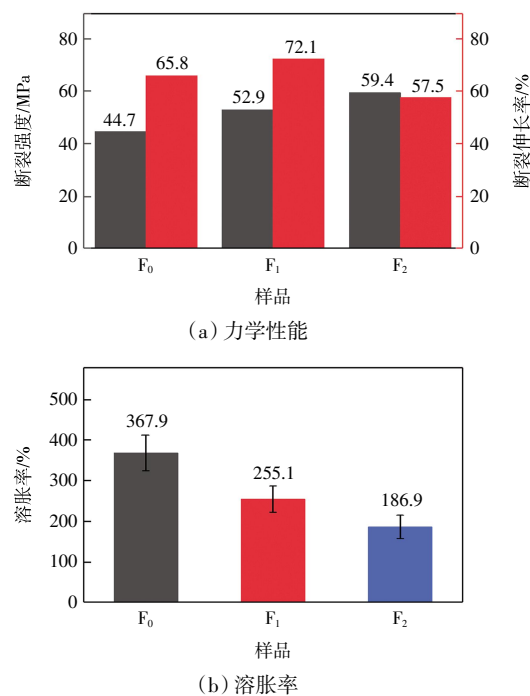


图 3 PVA 添加量对铁离子配位 PAA 纤维性能的影响

Fig.3 Effect of PVA addition amount on properties of iron ion-coordinated PAA fibers

由图 3(a)可以发现,随 PVA 添加量的增加,铁离子配位 PAA 纤维断裂强度提高,断裂伸率先增加后减小。与未添加 PVA 制得的铁离子配位 PAA 纤维相比,添加 3%PVA 改性铁离子配位 PAA 纤维的断裂强度提高了 32.9%,断裂伸长率降低了 12.6%。断裂强度高有利于后续织物编织工序的进行,而由高断裂伸长率纤维编织的织物在后续应用过程中易变形,因此,添加 3%PVA 制得的铁离子配位 PAA 纤维更适应于后续应用。

本研究添加 PVA 的主要目的是改善铁离子配位 PAA 纤维的耐水性能。由图 3(b)可以发现,未添加 PVA 制得的铁离子配位 PAA 纤维其溶胀率高达 367.9%,而添加 3% PVA 制得的铁离子配位 PAA 纤维其溶胀率仅为 186.9%,降低了 49.2%。这一结果表明,PVA 的引入可以有效改善铁离子配位 PAA 纤维的耐水性能。这与高温真空条件下 PVA 能与 PAA 大分子链发生酯化反应,进而交联 PAA 有关^[13],正是由于酯化交联,在添加适量 PVA 情况下铁离子配位 PAA 纤维亦获得了满足编织要求的力学性能,为后续编织织物创造了条件。

图 4 所示为 PVA 改性 PAA 纤维 F₃ 吸附铁离子性能测试结果。由图 4 可以发现,PVA 改性 PAA 纤维 F₃ 利用羧基与铁离子间的配位作用吸附溶液中的铁

离子,随着纤维在铁离子溶液中浸渍时间越长,纤维吸附容量值越大,这为相应织物具备截留铁离子功能创造了先决条件。

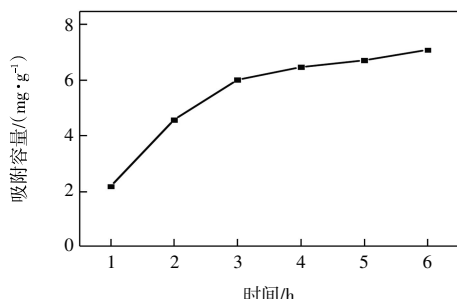


图 4 纤维 F₃ 的铁离子吸附容量

Fig.4 Iron ion adsorption capacity of fiber F₃

2.2 编织织物的结构与性能

2.2.1 结构参数

测试可知,本文 3 种编织织物的结构参数如表 1 所示。由表 1 可以看出,不同织物具有相似的经纬密度、经向紧度、平方米克重与厚度。

表 1 织物的结构参数

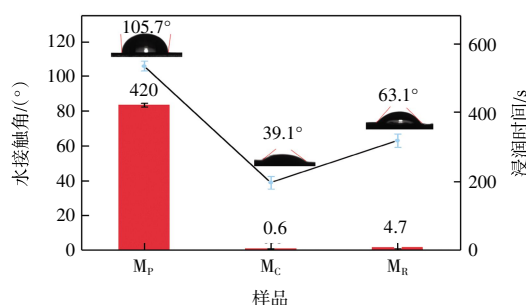
Tab.1 Structural parameters of fabrics

样品	M _P	M _C	M _R
经线	聚酯	聚酯	聚酯
纬线	聚酯	F ₂	F ₃
经线直径/ μm	291.8	291.8	291.8
纬线直径/ μm	291.8	200.2	149.1
经向密度/(根·(10 cm) ⁻¹)	69	80	65
纬向密度/(根·(10 cm) ⁻¹)	670	665	886
经向紧度	21.5	19.4	22.5
纬向紧度	90.7	58.8	52.9
平方米克重/(g·m ⁻²)	258.8	261.8	872.1
厚度/mm	0.70	0.59	0.47

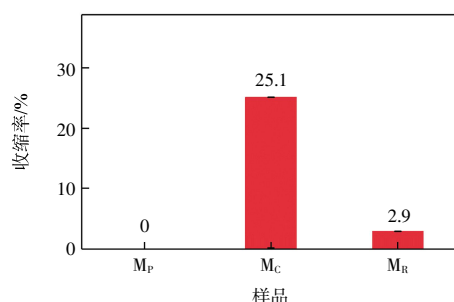
2.2.2 亲水性与耐水性

编织所得织物的水接触角、浸润时间和织物在水环境中的尺寸稳定性如图 5 所示。

由图 5(a)可以发现,完全由聚酯纤维编织的织物 M_P 的水接触角为 105.7°,水浸润时间高达 420 s,表明聚酯纤维编织的织物呈疏水性,不利于水处理应用;引入 PVA 改性铁离子配位 PAA 纤维后制得的织物 M_C,其水接触角接近 39.1°,不足 1 s 内水可将其润湿;由于抗坏血酸对 GO 的还原使纤维 F₃ 的亲水性减弱^[14-15],将纬线换为纤维 F₃ 后编织织物 M_R 的水接触角增至 63.1°,但仍亲水,且水仅需 4.4 s 即可润湿织物。织物 M_C 和 M_R 的亲水性为水体在短时间内充分接触织物创造了条件,其有望用于染料废水处理。由图 5 (b)可知,织物 M_P 不收缩,而织物 M_C 和 M_R 的收缩率分别为 25.1%和 2.9%,可利用织物的收缩特性来优化



(a) 水接触角和浸润时间



(b) 收缩率

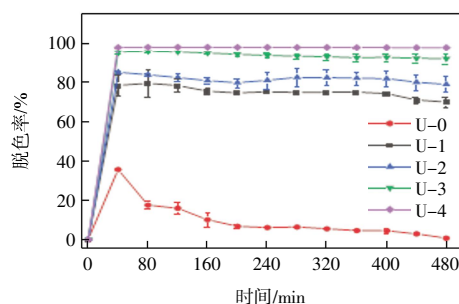
图 5 织物的水接触角、润湿时间和收缩率

Fig.5 Water contact angle, wetting time and shrinkage ratio of fabrics

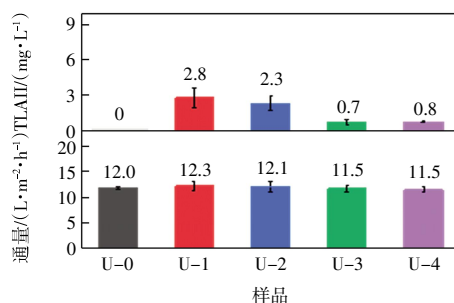
织物的孔结构,进而提升水体与织物的作用时间,赋予织物处理染料废水的能力。

2.2.3 织物过滤单元的污水处理性能

图 6 所示为织物构建过滤单元的应用结果。



(a) 脱色率



(b) 平均铁离子洗脱浓度与通量

图 6 过滤单元的 MB 脱色率、平均铁离子洗脱浓度与通量
Fig.6 MB decolorizing efficiency, total leaching amount of iron ions, and flux of filtration unit

由图6可知:

(1) 以1层织物 M_P 为过滤介质(U-0)时,初始滤液的 MB 脱色率仅为 35%,随运行时间的延长,MB 脱色率逐渐降低,最终织物 M_P 失去脱色 MB 水溶液的能力,这表明聚酯织物 M_P 难以用于脱色 MB 水溶液。

(2) 以1层织物 M_C 为过滤介质(U-1),可在 480 min 连续运行过程中脱色 70%以上的 MB。尽管如此,织物 M_C 在过滤 MB 水溶液过程中会流失大量的铁离子,连续运行 480 min 后滤液中平均铁离子浸出质量浓度达 2.8 mg/L。铁离子的洗脱不仅会导致活性组分的流失,而且会对水资源造成二次污染。因此,减少铁离子损失对于织物应用性能的提升具有重要意义。

(3) 在织物 M_C 下方叠加1层以纤维 F_3 为纬线制得的织物 M_R 来截留铁离子(U-2),可使 80%以上的 MB 脱色,但滤液中平均铁离子浸出质量浓度降至 2.3 mg/L。这一结果表明,在织物 M_C 下方叠加1层织物 M_R 可有效改善仅由织物 M_C 组成的过滤单元 U-1 的应用性能。由图4可知,纤维 F_3 可以利用羧基与铁离子间的配位作用吸附溶液中的铁离子,这导致以纤维 F_3 为纬线制备的织物 M_R 被赋予了铁离子截留功能。当上层织物中的铁离子被洗脱下来时,织物 M_R 依靠其大比表面积以及配位作用可以快速吸附溶液中的铁离子,从而抑制整个过滤单元中铁离子的流失。

(4) 在织物 M_C 下方叠加2层织物 M_R 构建过滤单元 U-3,U-3 至少可脱色 92%的 MB,其滤液中平均铁离子浸出浓度降至 0.7 mg/L。然而,480 min 连续运行过程中 MB 脱色率仍会衰减。

(5) 为进一步稳定过滤单元的性能,将2层织物 M_C 和2层织物 M_R 结合起来,构建更先进的过滤单元 U-4,其在整个运行期内约 100%的 MB 被脱色,而溶液中平均铁离子浸出浓度也仅为 0.8 mg/L,远低于本课题组之前工作报道的相关数值^[6]。尽管如此,虽然过滤单元 U-4 由更多织物组成,但其通量为 11.5 L/(m²·h),相比过滤单元 U-0 的通量 12.0 L/(m²·h) 并未显著降低。这一结果表明,织物层数不会显著影响过滤单元的通量,显然这与织物具有相似的质地结构有关。织物作为过滤介质应用时,在相同条件下必然具有相似的通量,但纬线 PVA 改性铁离子配位 PAA 纤维的引入赋予织物良好的脱色效果,纤维 F_3 则赋予织物截留铁离子的能力。

综上所述,通过简单叠加构建新型过滤单元可显著提升织物对染料废水的处理效果,为染料废水规模治理提供了新思路。

2.2.4 织物应用前后的形貌结构变化

织物 M_C 和 M_R 应用前后的 FESEM 图像如图7所示,应用后其结构参数如表2所示。

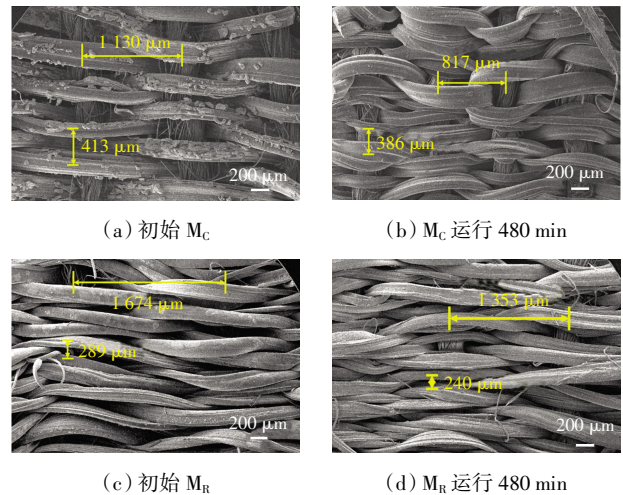


图7 应用前后织物 M_C 和 M_R 的形貌结构

Fig.7 Morphological structures of fabrics M_C and M_R before and after application

表2 应用后织物 M_C 和 M_R 的结构参数

Tab.2 Structural parameters of fabrics M_C and M_R after application

参数	织物密度/ (根·(10 cm) ⁻¹)		紧度/%		平方米克重/ (g·m ⁻²)	厚度/ mm
	经密	纬密	经向	纬向		
M_C	130	700	33.7	85.7	960.4	0.81
M_R	70	980	29.2	72.4	922.6	0.53

由图7可以看出,经向相对稀疏的聚酯纤维为平纹织物提供强度保证,纬向紧密排列的 PAA 基纤维为平纹织物提供特殊的功能位点,2种纤维垂直交叉,按照平纹组织规律起伏变化,形成疏松多孔的织物,这种结构对稳定织物通量至关重要^[17-18];与此同时,基于织物 M_C 和 M_R 的亲水性和收缩性,MB 水溶液流经织物的瞬间就会润湿织物,并使织物因遇水纬线收缩而变得相对致密。

由图7可知,相较应用前,运行 480 min 时,织物 M_C 中相邻经线之间的中心距离由最初的(1 130 ± 40)μm 减小到(817 ± 35)μm,相邻纬线之间的中心距离亦由最初的(413 ± 68)μm 减小到(386 ± 67)μm;织物 M_R 相邻经线之间的中心距离由(1 674 ± 67)μm 变为(1 353 ± 44)μm,相邻纬线之间的中心距离由(289 ± 73)μm 变为(240 ± 60)μm。由表2可知,相较应用前,应用后织物 M_C 的经密、经向紧度、纬密、纬向紧度、平方米克重和厚度分别增加了 62.5%、73.7%、5.3%、45.7%、266.8%和 37.3%;而织物 M_R 的经密、纬密、经

向紧度、纬向紧度、平方米克重和厚度分别增加了 12.3%、16.3%、60.4%、45.0%、14.2% 和 19.1%。由此可以看出,由于织物 M_C 收缩率大于织物 M_R ,应用过程中织物 M_C 较织物 M_R 收缩更为剧烈,结构变得更为致密,有利于 PVA 改性铁离子配位 PAA 纤维与 MB 水溶液接触、反应,为脱色创造了条件;而织物 M_R 仍然保持疏松多孔结构,这一结构变化为铁离子截留纤维吸附铁离子、降低过滤单元铁离子洗脱量创造了条件。特别重要的是,应用 480 min 后织物 M_C 与 M_R 表面均未见破损,这表明 $\cdot\text{OH}$ 的强氧化性不会对聚合物基质包括 PVA 与 PAA 造成有效破坏。

2.3 织物脱色 MB 机理探讨

2.3.1 PVA 改性铁离子配位 PAA 纤维的 MB 脱色机理

为揭示织物 M_C 对染料废水的脱色机理,本文首先采用 PVA 改性铁离子配位 PAA 纤维 F_2 对 MB 水溶液进行处理,结果如图 8 所示。

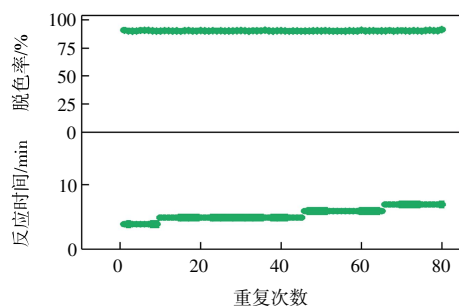
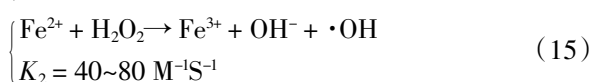
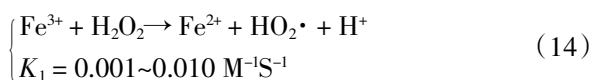


图 8 PVA 改性铁离子配位 PAA 纤维的催化性能

Fig.8 Catalytic performance of PVA-modified iron ion-coordinated PAA fibers

由图 8 可以发现,PVA 改性铁离子配位 PAA 纤维可在 7 min 内脱色 MB 水溶液,致使 MB 脱色率高达 90% 以上,循环使用 80 次后,脱色率仍未见明显衰减,这与铁离子的浸出量极低以及 H_2O_2 还原纤维中 Fe^{3+} 至 Fe^{2+} (式(14))而 Fe^{2+} 催化 H_2O_2 生成羟基自由基(式(15))有关。



对 PVA 改性铁离子配位 AA 纤维表面的元素进行分析,结果如图 9 所示。

由图 9 可知,PVA 改性铁离子配位 PAA 纤维 F_2 确实负载有铁离子。众所周知,铁离子能催化 H_2O_2 生成 $\cdot\text{OH}$ ^[9],而 $\cdot\text{OH}$ 能非选择性地矿化有机染料,由此可以推断,PVA 改性铁离子配位 PAA 纤维主要依靠 Fenton 氧化机制脱色 MB 水溶液。因此,PVA 改性铁

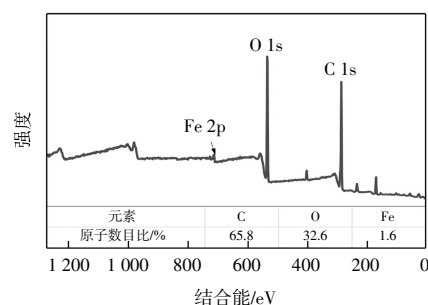


图 9 PVA 改性铁离子配位 AA 纤维的 XPS 谱图

Fig.9 XPS spectrum of PVA-modified iron ion-coordinated PAA fibers

离子配位 PAA 纤维被用作纬线制备织物时便将这种优异的脱色 MB 能力赋予织物。

为验证上文推断,对不同水体系进行了 EPR 测试,结果如图 10 所示。

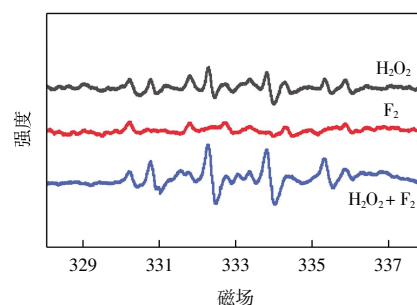


图 10 EPR 谱图

Fig.10 EPR spectra

由图 10 可知,将 H_2O_2 与 PVA 改性铁离子配位 PAA 纤维共同引入水中后,EPR 谱图产生了 DMPO 与 $\cdot\text{OH}$ 加合物的典型信号峰,相对强度比为 1:2:2:1^[20-21]。这一结果证明,PVA 改性铁离子配位 PAA 纤维基于 Fenton 氧化机理脱色 MB 水溶液。这种情况下,织物 M_C 势必也依托 PVA 改性铁离子配位 PAA 纤维的 Fenton 氧化机理脱色 MB 水溶液。

2.3.2 织物 M_C 的 MB 脱色机理

不同体系中的 MB 脱色率如图 11 所示。

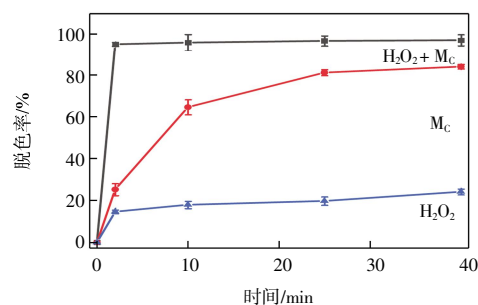


图 11 不同体系对 MB 水溶液的脱色率

Fig.11 Decolorization rates of MB aqueous solution by different systems

由图 11 可知, H₂O₂ 的直接氧化作用不能引发 MB 水溶液脱色; M_c 虽可依靠吸附作用脱色 84% 的 MB, 但需 40 min 接触才能达到这一脱色率, 若仅接触 2 min, 依靠简单的吸附作用织物 M_c 只能使 25.3% 的 MB 脱色; 当含有 H₂O₂ 的 MB 水溶液与织物 M_c 接触时, 2 min 内 MB 脱色率可达 95.2%。在实际过滤过程中, 含有 H₂O₂ 的 MB 水溶液流经织物的时间是极短的, 因此, 在过滤 MB 水溶液过程中织物 M_c 主要依靠 Fenton 氧化作用而非吸附作用脱色 MB。

2.3.3 过滤单元的 MB 脱色

众所周知, TOC 去除率可以直接反映矿化程度 (氧化程度), 在表征降解效果时与 COD 拥有同等效力。不同运行时间条件下过滤单元 U-4 的 TOC 去除率如表 3 所示。

由表 3 可知, 在整个运行周期内, 过滤单元 U-4 的平均 TOC 去除率可达 83.0%, 这说明当含有 H₂O₂ 的 MB 水溶液流经过滤单元 U-4 时, 大部分 MB 被 Fenton 链式反应产生的 ·OH 氧化成 CO₂ 和 H₂O。因

表 3 过滤过程中总有机碳去除率

Tab.3 Removal efficiency of TOC in filtration process

运行时间/min	T _{U-4} /%
40	96.7
120	89.8
200	87.3
280	81.9
360	76.4
480	66.0
运行期间平均值	83.0

此, Fenton 氧化机理是 MB 脱色的主要机制, 脱色机理示意如图 12 所示。由图 12 可以看出, 织物简单叠加构建的过滤单元显示出自身的优越性。表 4 为过滤单元与其他处理介质的比较。由表 4 可以发现, 与其他介质相比, 通过叠加织物组装的过滤单元具有 H₂O₂ 用量低、MB 脱色率高、运行时间长、铁离子浸出率低、TOC 去除率高等优点, 有助于染料废水的处理, 有望在该领域得到广泛应用。

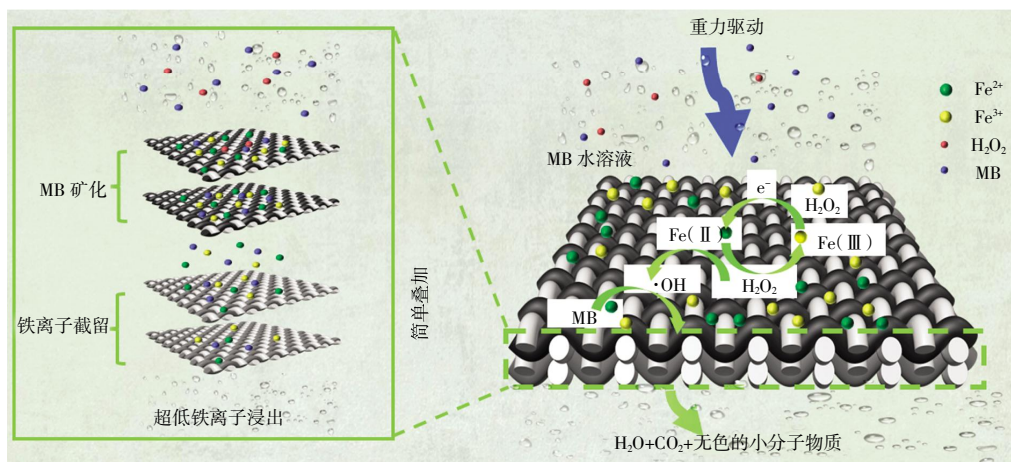


图 12 织物脱色 MB 机理示意

Fig.12 Schematic of MB decolorization mechanism of fabric

表 4 性能比较

Tab.4 Performance comparison among filtration media

样品	MB 水溶液	H ₂ O ₂ /mg	MR/(mg·mL ⁻¹)	MBDE/%	OT/min	TLAI/(mg·L ⁻¹)	TOC/%	参考文献
U-4	20 mg/L 250 mL	55	0.22	98.2	480	1.0	83.0	本文工作
M-5-2	20 mg/L 200 mL	44	0.22	96.8	300	8.2	70.3	[16]
D-H-M ₄₁₅ 膜	20 mg/L 400 ml	88	0.22	92.3	300	—	87.4	[22]
GO/MIL-88A(Fe)膜	10 mg/L 50 mL	17	0.34	97.9	120	—	—	[23]
PVDF@CuFe ₂ O ₄ 膜	100 mg/L 50 mL	444	88.8	92.1	400	—	—	[24]

注: MR 为 H₂O₂ 质量与 MB 水溶液体积之比 (mg·mL⁻¹); MBDE 代表 MB 脱色率 (%); OT 为运行时间 (min); — 指未提及。

3 结 论

本研究利用 PVA 改性 PAA, 改善铁离子配位 PAA 纤维的耐水性能, 并采用经纬编织技术成功制备了用于处置染料废水的功能织物, 结果表明:

(1) 与未改性铁离子配位 PAA 纤维相比, 添加 3% PVA 制备的铁离子配位 PAA 纤维拥有更优异的力学性能和耐水性能, 其断裂强度和断裂伸长率分别达 59.4 MPa 和 57.5%, 溶胀率降低了 49.2%, 这为 PVA 改性铁离子配位 PAA 纤维用作纬线编织织物奠定了力学基础, 而改善的耐水性能则为织物在水环境中应用提供了便利。

(2) PVA 改性铁离子配位 PAA 纤维具有催化 H_2O_2 生产羟基自由基的能力, 而羟基自由基可非选择性地氧化分解 MB, 因此, 由 PVA 改性铁离子配位 PAA 纤维为纬线、聚酯纤维为经线编织的平纹织物可作为过滤介质, 依靠 Fenton 氧化作用处置 MB 水溶液, 在 480 min 过滤操作中, MB 脱色率可达 70% 以上, 在染料废水处理领域显现出应用潜力。

(3) 以铁离子截留纤维为纬线、以聚酯纤维为经线编织具有截留铁离子功能的织物, 将其与上述 Fenton 催化功能织物叠加, 并用于处理染料废水。织物的疏松多孔结构有利于铁离子截留纤维与水溶液接触, 为过滤单元截留铁离子提供便利; 织物简单叠加构建的过滤单元 U-4 在通量为 $11.5 L/(m^2 \cdot h)$ 的条件下可以矿化 83.0% 的 MB, MB 脱色率可达 98.2%, 在整个运行周期内, 平均铁离子浸出浓度仅为 0.8 mg/L。

参考文献:

- [1] ZHOU H Q, JI S S, ZHANG Q Q, et al. Wastewater treatment: A universal, scalable and recyclable catalyst with adjustable activity for diverse dyes degradation[J]. Journal of Environmental Management, 2023, 330: 117188.
- [2] 周慧敏, 丁新波, 刘涛, 等. 纤维素/MXene 复合气凝胶的制备及其对亚甲基蓝的吸附机制[J]. 现代纺织技术, 2023, 31(4): 93-102.
ZHOU H M, DING X B, LIU T, et al. Preparation of the cellulose/MXene composite aerogel and its adsorption mechanism for methylene blue[J]. Advanced Textile Technology, 2023, 31(4): 93-102 (in Chinese).
- [3] KESHTKAR VANASHI A, GHASEMZADEH H. Copper(II) containing chitosan hydrogel as a heterogeneous Fenton-like catalyst for production of hydroxyl radical: A quantitative study[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2022, 199: 348-357.
- [4] MAHTAB M S, FAROOQI I H, KHURSHEED A. Zero Fenton sludge discharge: A review on reuse approach during wastewater treatment by the advanced oxidation process[J]. International Journal of Environmental Science and Technology, 2022, 19(3): 2265-2278.
- [5] LI Y, CHEN J X, CAI P W, et al. An electrochemically neutralized energy-assisted low-cost acid-alkaline electrolyzer for energy-saving electrolysis hydrogen generation[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2018, 6(12): 4948-4954.
- [6] AMELIA S, SEDIWAN W B, PRASETYO I, et al. Role of the pore structure of Fe/C catalysts on heterogeneous Fenton oxidation[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2020, 8(1): 102921.
- [7] JIN Q Q, KANG J, CHEN Q, et al. Efficiently enhanced Fenton-like reaction *via* Fe complex immobilized on silica particles for catalytic hydrogen peroxide degradation of 2, 4-dichlorophenol[J]. Applied Catalysis B: Environment and Energy, 2020, 268: 118453.
- [8] AL-SHAMMARI A K, AL-BERMANY E. Polymer functional group impact on the thermo-mechanical properties of polyacrylic acid, polyacrylic amide-poly (vinyl alcohol) nanocomposites reinforced by graphene oxide nanosheets[J]. Journal of Polymer Research, 2022, 29(8): 351.
- [9] JIA L, MA J Z, GAO D G, et al. A star-shaped POSS-containing polymer for cleaner leather processing[J]. Journal of Hazardous Materials, 2019, 361: 305-311.
- [10] GUO J X, HANIF A, SHANG J, et al. PAA@ZIF-8 incorporated nanofibrous membrane for high-efficiency $PM_{2.5}$ capture[J]. Chemical Engineering Journal, 2021, 405: 126584.
- [11] XU N, ZHANG Y, HAN J, et al. Coordination and hydrogen bond-coadjusted highly stretchable wet-spun poly (acrylic acid) fiber and its stable activity as Fenton catalyst[J]. Materials Today Chemistry, 2022, 24: 100864.
- [12] ZHAN F C, YAN X X, LI J, et al. Encapsulation of tangeretin in PVA/PAA crosslinking electrospun fibers by emulsion-electrospinning: Morphology characterization, slow-release, and antioxidant activity assessment[J]. Food Chemistry, 2021, 337: 127763.
- [13] AL MUNSUR A Z, GOO B H, KIM Y, et al. Nafion-based proton-exchange membranes built on cross-linked semi-interpenetrating polymer networks between poly (acrylic acid) and poly (vinyl alcohol)[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2021, 13(24): 28188-28200.
- [14] CHEN C, CHEN Y C, HONG Y T, et al. Facile fabrication of ascorbic acid reduced graphene oxide-modified electrodes toward electroanalytical determination of sulfamethoxazole in aqueous environments[J]. Chemical Engineering Journal, 2018, 352: 188-197.