

文章编号 :0253-9721(2007)02-0071-05

锐钛矿型纳米 TiO_2 在棉织物上的 原位生长及其抗紫外线性能

王明勇,毛志平,李芮

(东华大学生态纺织教育部重点实验室,上海 201620)

摘要 室温条件下白色棉府绸织物二浸二轧自制的 TiO_2 - SiO_2 复合溶胶,于 98~100 °C 水热处理 20 min 后晾干。织物的紫外线透过率和 UPF 测定结果显示,复合溶胶整理后棉织物的紫外线防护性能大大提高。采用 SEM、AFM 和 XRD 对整理后棉织物进行表征发现织物上有锐钛矿型纳米 TiO_2 生成,其粒径为 30 nm 左右。标准水洗实验证明,棉织物上原位生长的锐钛矿型纳米 TiO_2 与织物结合牢固,10 次水洗后织物的抗紫外线性能没有下降,反而有所提高。

关键词 TiO_2 - SiO_2 溶胶;水热处理;锐钛矿型;抗紫外线性能

中图分类号:TS195.5 文献标识码:A

In situ growth of anatase nano- TiO_2 on cotton fabric and its UV screening property

WANG Mingyong, MAO Zhiping, LI Rui

(Key Laboratory of Science & Technology of Eco-Textile, Ministry of Education, Donghua University, Shanghai 201620, China)

Abstract The white cotton poplin was applied with TiO_2 - SiO_2 sol by double-dip-double-nip method at room temperature, followed by hot water (98~100 °C) treatment for 20 min, and then air dried. The testing of UV transmittance and ultraviolet protection factor (UPF) of the treated fabric showed that its UV screening property improved significantly. The SEM, AFM and XRD were used to characterize the TiO_2 on the cotton fabric. It was observed that the size of anatase TiO_2 on the cotton fabric was about 30 nm. The standard test to washing showed that the nano TiO_2 in-situ growth on the cotton fabric had excellent fastness to washing, and after 10 washing cycles its UV screening property even enhanced instead of decreasing.

Key words TiO_2 - SiO_2 sol; hot water treatment; anatase; UV screening property

TiO_2 具有优异的紫外屏蔽、红外吸收和光催化功能,被广泛应用于高级涂料、废水处理等领域。 TiO_2 有 3 种晶体结构:板钛矿型、锐钛矿型和金红石型,其中以锐钛矿型光化学活性最好。锐钛矿型 TiO_2 超细粉体具有良好的电荷转移、电磁屏蔽能力,且无毒、无特殊气味、对人体安全,应用锐钛矿型 TiO_2 超细粉体,可赋予纺织品抗菌、自清洁等特殊功能,是纺织界的研究热点。将 TiO_2 超细粉体用于纺

织品功能整理通常有 2 种方法:1) 制备 TiO_2 超细粉体并将其表面改性,然后将超细粉体添加到纺丝液中制备功能纤维;2) 利用后整理的方式涂覆在织物上。但上述整理方法存在许多缺点,首先,利用传统的方法制备锐钛矿型 TiO_2 超细粉体能耗大,成本高;其次,超细粉体颗粒粒径小,比表面积大,表面能高,极易团聚,即便经过表面修饰后也不能彻底解决团聚问题;再者, TiO_2 超细粉体加入纺丝液制备功能

收稿日期:2006-05-08

修回日期:2006-10-30

基金项目:教育部霍英东基金资助项目(91073);东华大学优秀青年教师、青年教师基金资助项目(105-10-0044065)

作者简介:王明勇(1976—),男,助理研究员,硕士。从事纺织品功能整理的研究。毛志平,通讯作者,E-mail:zhpmiao@dhu.edu.cn。

纤维时,超细粉体大都被包裹在纤维内部,暴露在纤维表面的非常少,通过后整理的方式将 TiO_2 涂覆在织物上时,树脂黏合剂也会对其形成包裹,由于不能充分暴露在空气中,其抗静电、抗菌除臭、自清洁等功能不能得到充分发挥^[1];此外, TiO_2 超细粉体加入纺丝液制备功能纤维时,对纺丝和纺丝设备也会有影响,后整理的方式将 TiO_2 涂覆在织物上还存在涂层牢度对功能整理耐久性影响等问题。

针对超细粉体用于纺织品功能整理过程中存在的问题,近年来已有不使用黏合剂在纤维表面固着纳米功能层的研究报道。文献[1]用粒径小于 500 nm 的 ZnO 悬浮液处理聚丙烯纤维,可使 ZnO 颗粒牢固地结合在纤维表面;或者将聚丙烯纤维用表面活性剂处理后,先用 ZnSO_4 溶液处理,再用 NaOH 溶液处理,然后热水处理,可在纤维表面获得粒径小于 100 nm 的 ZnO 颗粒, ZnO 颗粒在纤维表面分布均匀且结合牢固。文献[2-3]用 TiO_2 溶胶处理棉织物,再经水热处理可在纤维表面生成纳米 TiO_2 。文献[4-5]用 ZnO 溶胶处理棉织物,再将其浸渍在醋酸锌和三乙醇胺的混合溶液中就可在纤维表面获得棒状纳米 ZnO 晶体,晶体的长度取决于浸渍时间的长短。文献[6-7]采用等离子体处理等手段,在羊毛、聚酰胺、涤纶或棉纤维表面引入 $-\text{COO}^-$ 和 $-\text{O}-\text{O}^-$ 等负离子基团后,将纤维在纳米 TiO_2 分散液中浸渍,可使 TiO_2 结合在纤维表面。用多元羧酸对棉织物进行改性,将改性后的织物浸渍在纳米 TiO_2 分散液中,利用纤维上 $-\text{COOH}$ 的螯合作用,可将 TiO_2 固着在纤维的表面^[8]。用 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 复合溶胶处理,可在棉纤维表面得到 $\text{TiO}_2-\text{SiO}_2$ 晶体^[9]。文献[10]利用接枝在涤纶纤维表面的吡咯烷酮可以将纳米级的银颗粒固着在纤维的表面。

为了克服将 TiO_2 超细粉体用于纺织品功能整理过程中存在的诸多问题,本文参考文献[11]的方法,制备了 $\text{TiO}_2-\text{SiO}_2$ 复合溶胶,并将此复合溶胶浸轧棉织物晾干后,采用水热处理的方式在棉纤维表面生成了与棉纤维结合牢固的锐钛矿型纳米 TiO_2 ,赋予织物良好的紫外线防护功能。

1 实验

1.1 材料

织物:白色纯棉府绸,面密度 116.4 g/m^2 ,经密 563 根/10 cm,纬密 263 根/10 cm。

试剂:钛酸丁酯(CP,国药集团化学试剂有限公司),正硅酸乙酯(AR,国药集团化学试剂有限公司),无水乙醇(CP,常熟市杨园化工有限公司),浓盐酸(AR,平湖化工试剂厂),聚醚 GE204(工业级,上海高桥石化)。

1.2 仪器与设备

85-2 型恒温磁力搅拌器(上海司乐仪器有限公司),SJ5200 超声波清洗机(上海洁净超声波设备厂),P-BO 型 RAPID 电动均匀轧车(LABORTEX CO. LTD,台湾),AATCC 标准洗衣机、烘干机(Whirlpool 公司,美国),UV-1000F 型紫外线防护系数测试仪(Labsphere 公司,美国),Nanoscope IV 型扫描探针显微镜(Digital Instrument 公司),JSM 5600LV 型扫描电子显微镜(JEOL 日本电子株式会社),D Max/B 型 X 衍射仪(日本理学公司)。

1.3 $\text{TiO}_2-\text{SiO}_2$ 复合溶胶的制备

将一定量的正硅酸乙酯(TEOS)加入到无水乙醇中,搅拌并逐滴加入一定浓度的盐酸水溶液,继续搅拌 0.5 h,使正硅酸乙酯先部分水解,之后缓慢滴加一定量的钛酸四正丁酯的乙醇溶液和聚醚 GE204。滴加完毕后继续剧烈搅拌 1 h,陈化 3 h 即可得到微蓝光透明的 $\text{TiO}_2-\text{SiO}_2$ 复合溶胶。

1.4 棉织物处理及 TiO_2 晶格化

将棉织物放入陈化一定时间的 $\text{TiO}_2-\text{SiO}_2$ 复合溶胶中,超声波振荡 5 min,然后使用 RAPID 电动均匀轧车二浸二轧复合溶胶(轧余率 50%,由于复合溶胶不完全是一个水分散体系,体系中含有较多的有机溶剂乙醇,在轧车压力较高的情况下轧余率 50%比较容易实现),浸轧溶胶的织物在室温晾干后再在沸水中处理 20 min,然后室温晾干。

1.5 性能测试

1.5.1 织物紫外线防护性能

参考 AS/NZS 4399,采用紫外线防护系数(UFP)测试仪测试整理前后织物的紫外线透过率和 UFP 值。

1.5.2 棉织物表面 TiO_2 形态分析

利用扫描电子显微镜(SEM)和原子力显微镜(AFM)分别对整理前后棉织物表面进行观察。

1.5.3 XRD 物相分析

用 X 衍射测试仪分别对整理前后的棉织物进行物相分析。

1.5.4 纳米 TiO_2 与棉织物结合牢度测试

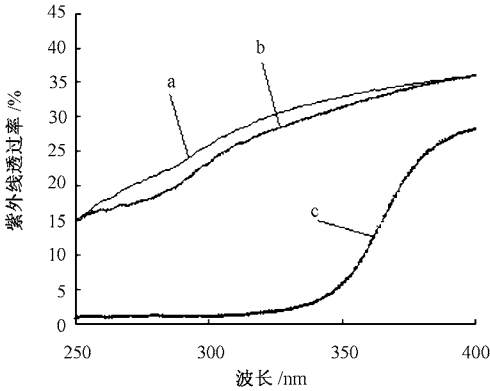
以标准水洗实验对织物抗紫外线性能的影响来

评价纳米 TiO₂ 与棉织物的结合牢度。耐水洗实验参考 GB/T 8629—2001,在美国 AATCC 洗衣机、烘干机中进行。

2 结果与讨论

2.1 织物紫外线防护性能

图 1 为整理前后棉织物的紫外线透过率。可以看出,与未整理的棉织物相比,整理后的棉织物在整个紫外线波段的透过率都有大幅度下降,尤其是在 UVC(200~280 nm)和 UVB(280~320 nm)段,织物的紫外线透过率由原来的 20%左右降到 1.6%以下。从表 1 整理前后棉织物的平均紫外线透过率和 UPF 数值也可看出,整理后棉织物的 UPF 值由 3.8 增加到 47.8,UPF 等级由原来的 0 增加到 45,属于极好防护级别。这说明经溶胶整理后的棉织物紫外线屏蔽性能大大提高了。



注:a—空白棉织物;b—水热处理空白棉织物;
c—复合溶胶整理后水热处理的棉织物。

图 1 TiO₂-SiO₂ 复合溶胶整理对棉织物紫外线透过率的影响

Fig.1 UV transmittance of the cotton fabric finished with TiO₂-SiO₂ sol

表 1 整理前后棉织物的平均紫外线透过率和平均 UPF 的变化

Tab.1 The mean UV transmittance and UPF of the cotton fabrics before and after finishing with TiO₂-SiO₂ sol

样品	平均紫外线透过率/ %		平均 UPF	UPF 等级
	UVA	UVB		
空白棉织物未水热处理	32.0	22.7	3.8	0
空白棉织物水热处理	33.2	25.3	3.6	0
整理后棉织物	12.6	1.2	47.8	45+

2.2 棉织物表面 TiO₂ 形态分析

棉织物用 1.3 所述的方法处理 1 次,尽管其紫

外线屏蔽性能有很大的变化,但用扫描电子显微镜 (SEM)和原子力显微镜 (AFM) 观察织物表面,处理后织物和空白织物相比变化不大,说明经过 1 次处理,在纤维表面生成的 TiO₂ 量不多。将棉织物用 1.3 所述的方法处理 5 次,再用 SEM 和 AFM 进行观察,结果如图 2、3 所示。

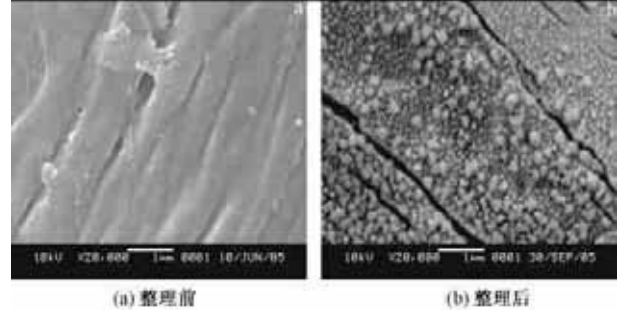


图 2 TiO₂-SiO₂ 复合溶胶整理前后棉织物的 SEM 照片
Fig.2 SEM pictures of the cotton fabrics before finishing (a) and after finishing (b) with TiO₂-SiO₂ sol

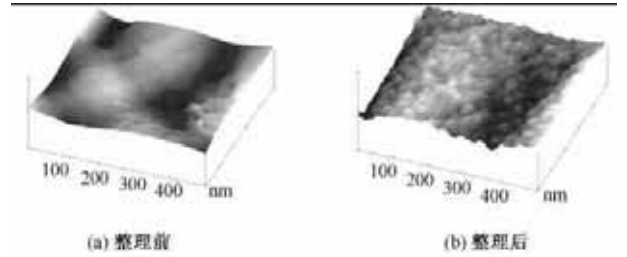


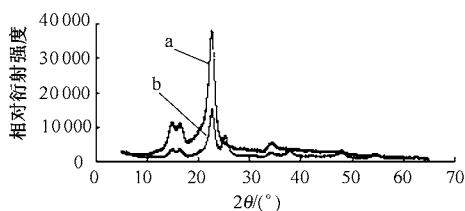
图 3 TiO₂-SiO₂ 复合溶胶整理前后棉织物的 AFM 照片
Fig.3 AFM pictures of the cotton fabrics before finishing (a) and after finishing (b) with TiO₂-SiO₂ sol

从未整理棉织物的 SEM 照片中(图 2(a))可清楚地看到:棉纤维中纵向沟槽表面上的杂质是没有退净的浆料;而整理后棉织物的 SEM 照片中(图 2(b))棉纤维上有大量纳米尺度的颗粒,但由于复合溶胶是酸性的,经多次处理后棉纤维表面出现一些较大的裂缝。在溶胶膜 AFM 三维形貌分析图 3(b)中,可以清楚地看到大量近似球形的纳米粒子堆积在一起,粒径约为 30 nm。这些都证明整理后棉织物上生成了大量的纳米级 TiO₂ 粒子。

2.3 XRD 物相分析

对经 1.3 所述的方法整理 1 次的棉织物进行 XRD 物相分析,XRD 图谱并未出现锐钛矿型 TiO₂ 的特征峰,这是由织物上 TiO₂ 的量过少造成的。采用 1.3 所述方法,对棉织物重复处理 5 次,再对其进行 XRD 分析,结果如图 4 所示。处理后棉织物的图谱中,在 25°(001) 38°(004) 48°(200) 55°和 63°突起的

峰为锐钛矿 TiO_2 的一组特征峰,这说明浸轧在棉织物上的 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 纳米复合溶胶经水热处理后,在织物上生成了结晶度较好的锐钛矿型 TiO_2 ,这是因为在 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 复合薄膜中,存在 Si-O-Ti 键,与 Ti-O-Ti 交联结构中的 Ti-O 键相比, Si-O-Ti 交联结构中的 Ti-O 键不稳定,受水分子攻击后易水解断裂形成 Ti-OH 键,然后通过 Ti-OH 键聚合,使内部结构重新排列,可以形成锐钛矿型的 TiO_2 粒子^[11-12]。此外,水热处理也会使 GE204 从复合溶胶膜中溶出,使 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 纳米薄膜具有多孔结构和更大的比表面积,促进薄膜内部锐钛矿型 TiO_2 粒子的生成^[13]。



注:a—空白棉织物;b—整理后棉织物。

图 4 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 复合溶胶整理前后棉织物 XRD 分析

Fig. 4 XRD spectra of the cotton fabrics before and after finishing with $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ sol

2.4 TiO_2 晶体与棉纤维的结合牢度

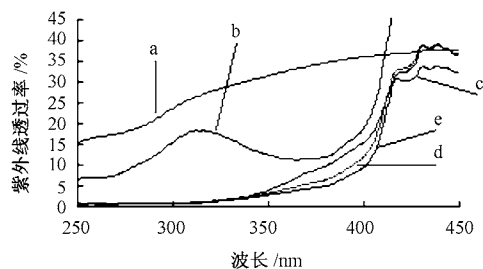
纳米 TiO_2 与织物是否具有有良好的结合牢度是该项技术能否成功应用的关键,对经 1 次复合溶胶处理的棉织物进行耐水洗牢度实验。实验方法参考 GB/T 8629—2001,在美国 AATCC 洗衣机、烘干机中进行,用紫外线透过率和平均 UPF 值来评价整理效果耐久性。水洗后织物的紫外线透过率和平均 UPF 值分别如表 2 和图 5 所示。

表 2 整理前后棉织物水洗后的平均紫外线透过率和平均 UPF

Tab. 2 The mean UV transmittance and UPF of the cotton fabrics finished with $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ sol after washing

样品	平均紫外线透过率/ %		平均 UPF	UPF 等级
	UVA	UVB		
未整理棉织物	32.0	22.70	3.8	0
未整理棉织物水洗 10 次	14.2	14.20	5.9	0
整理后棉织物未水洗	12.6	1.20	47.8	45
整理后棉织物水洗 1 次	6.4	0.96	67.5	50+
整理后棉织物水洗 5 次	4.7	0.89	77.2	50+
整理后棉织物水洗 10 次	3.9	0.82	85.5	50+

由图 5 和表 2 可知,未整理棉织物水洗后,在 250~400 nm 波段紫外线的透过率有一定程度的降低,但 UPF 值变化很小,仅由水洗前的 3.84 上升到



注:a—未整理棉织物;b—未整理棉织物水洗 10 次;
c—整理后棉织物水洗 1 次;d—整理后棉织物水洗 5 次;
e—整理后棉织物水洗 10 次。

图 5 水洗对 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 复合溶胶整理前后棉织物紫外线透过率的影响

Fig. 5 Effect of washing on UV transmittance of the cotton fabrics before and after finishing with $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ sol

5.90, UPF 等级依然是 0。而表面生长有锐钛矿纳米 TiO_2 晶体的棉织物,水洗后紫外线防护功能不但没有降低,反而随水洗次数的增加而提高。水洗 1 次后织物的 UPF 值上升幅度较大,由 47.8 跃升到 67.5,之后织物的 UPF 值随着水洗次数的增加缓慢增大,水洗 5 次后为 77.2,水洗 10 次后 UPF 值达到 85.5。这可能是因为:1) 织物上纳米级的 TiO_2 吸附含有苯环的洗涤剂;2) 水洗使 TiO_2 晶型变得更加完整;3) 水洗将织物上的 SiO_2 等其它杂质洗除掉,使 TiO_2 完全裸露;4) 水洗导致织物更加紧密。但不管是什么原因,通过水洗实验可以充分证明,在棉织物上低温原位生长的 TiO_2 与棉纤维有非常好的结合牢度,水洗不但不能降低其紫外线防护效果,反而使其防护效果更佳。

3 结 论

1) 将制备的 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 复合溶胶对棉织物进行整理,水热处理一定时间,可在棉纤维表面获得结晶较好的锐钛矿型纳米 TiO_2 。

2) 在棉织物上低温原位生长的纳米 TiO_2 晶体可以使棉织物具有良好的紫外线防护功能,且与棉织物结合牢固。

FZXB

参考文献:

- [1] Yasuhide Y, Masahiko N, Kenji S. Composite fabric material carrying zinc oxide fine particles adhered thereto and method for preparing same: European, EP0791681[P]. 1997-08-27.
- [2] Daoud W A, Xin J H. Nucleation and growth of anatase

- crystallites on cotton fabrics at low temperatures[J]. *J Am Ceram Soc* , 2004 , 87(5) :953 - 955.
- [3] Daoud W A , Xin J H , Zhang Y H . Surface functionalization of cellulose fibers with titanium dioxide nanoparticles and their combined bactericidal activities[J]. *Surf Sci* , 2005 , 599 :69 - 75.
- [4] Wang R H , Xin J H , Tao X M . ZnO Nanorods grown on cotton fabrics at low temperature[J]. *Chem Phys Lett* , 2004 , 398 :250 - 255.
- [5] Wang R H , Xin J H , Tao X M . UV-blocking property of dumbbell-shaped ZnO crystallites on cotton fabrics[J]. *Inorg Chem* , 2005 , 44 :3926 - 3930.
- [6] Bozzi A , Yuranova T , Kiwi J . Self-cleaning of wool-polyamide and polyester textiles by TiO_2 -rutile modification under daylight irradiation at ambient temperature[J]. *J Photochem Photobiol A: Chem* , 2005 , 172 :27 - 34.
- [7] Bozzi A , Yuranova T , Guasaquillo Z . Self-cleaning of modified cotton textiles by TiO_2 at low temperatures under daylight irradiation[J]. *J Photochem Photobiol A: Chem* , 2005 , 174 :156 - 164.
- [8] Meilert K T , Laub D Kiwi J . Photocatalytic self-cleaning of modified cotton textiles by TiO_2 clusters attached by chemical spacers[J]. *J Mol Catal A: Chem* , 2005 , 237 : 101 - 108.
- [9] Yuranova T , Moste R , Bandara J . Self-cleaning cotton textiles surfaces modified by photoactive $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ coating[J]. *J Molec Catal A: Chem* , 2006 , 244 :160 - 167.
- [10] Luzinov I , Brown P , Chumanov G , et al . Ultrahydrophobic Fibers : Lotus Approach[R]. National Textile Center Annual Report .2005 :C04 - CL06 .
- [11] Kotani Y , Matsuda A , Tatsumisago M , et al . Formation of anatase nanocrystals in sol-gel derived TiO_2 - SiO_2 thin films with hot water treatment[J]. *J Sol-Gel Sci Tech* ,2000(19) : 585 - 588.
- [12] Kotani Y , Matoda T , Matsuda A , et al . Anatase nanocrystal-dispersed thin films via sol-gel process with hot water treatment : effects of poly(ethylene glycol) addition on photocatalytic activities of the films[J]. *J Mater Chem* , 2001(11) :2045 - 2048.
- [13] Jaoued Y , Badilescu S , Ashrit P V . Low temperature sol-gel preparation of nanocrystalline TiO_2 thin films[J]. *J Sol-Gel Sci Tech* , 2002(24) :247 - 254.