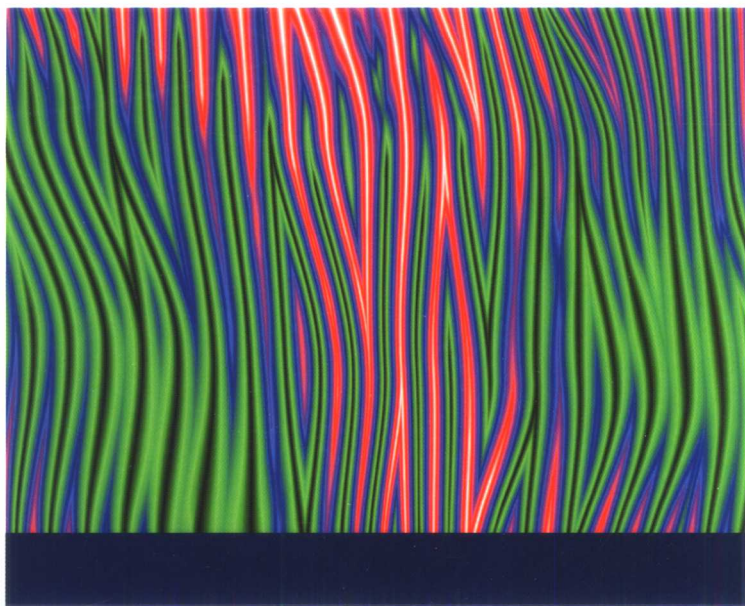


高绪珊 吴大诚 等编著

纳米纺织品及其应用



Chemical Industry Press



化学工业出版社
材料科学与工程出版中心

纳米纺织品及其应用

高绪珊 吴大诚 等编著



化学工业出版社
材料科学与工程出版中心

· 北 京 ·

(京) 新登字 039 号

图书在版编目(CIP)数据

纳米纺织品及其应用/高绪珊, 吴大诚等编著. —北京: 化学工业出版社, 2004.8
ISBN 7-5025-5995-7

I. 纳… II. ①高…②吴… III. 纳米材料-纺织品-基本知识 IV. TS106

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2004) 第 074373 号

纳米纺织品及其应用

高绪珊 吴大诚 等编著

责任编辑: 朱 彤

文字编辑: 李 玥

责任校对: 顾淑云 于志岩

封面设计: 潘 峰

*

化 学 工 业 出 版 社 出版发行

材料科学与工程出版中心

(北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029)

发行电话: (010) 64982530

http: // www. cip. com. cn

*

新华书店北京发行所经销

大厂聚鑫印刷有限责任公司印刷

三河市延风装订厂装订

开本 720mm×1000mm 1/16 印张 13¼ 字数 240 千字

2004 年 10 月第 1 版 2004 年 10 月北京第 1 次印刷

ISBN 7-5025-5995-7/TB·69

定 价: 28.00 元

版权所有 违者必究

该书如有缺页、倒页、脱页者, 本社发行部负责退换

前 言

21 世纪的前 20 年是我国社会经济高速发展的关键时期，一场绿色、健康的优化人类生存环境的新工业革命已经到来。正如 20 世纪微米技术在信息腾飞中所起的关键作用一样，纳米技术将是 21 世纪纺织产业高技术革命的主导之一。

纺织服装产业是我国关系国计民生的支柱产业，约占全国国民经济总产值的 $\frac{1}{6}$ 和出口创汇的 $\frac{1}{4}$ 。传统的纺织产业已不能满足现代产业用（含国防用）、装饰用、服装用纺织品的最新要求，也无法适应国际纺织品市场的激烈竞争。

21 世纪是我国经济振兴和高速发展的关键时期，传统的纺织产业必须以高科技来提升和改造。科技工作者从现代纤维、纺织、染整、服装的系列开发中，已敏感地察觉到纳米技术是关键，纳米技术的基础是纳米材料学，纳米材料学又与纳米生物学、纳米化学、纳米物理交叉，派生出一些新的行业学科分支，其中纳米纺织品及其应用的分支将给纺织、纤维工业带来许多甚至是令人惊叹的新的机遇。这是一场技术革命，必然需要大量的实验和原创性理论研究，这其中大部分将是艰苦的、开发性的工作。

本书作者中，既有长期从事纳米材料和高分子材料的教学、科研的教师，又有长期从事纤维、纺织教学和研究的教师，他们积极参与本书的编写则又一次完成了跨学科合作的实践。本书从理论到实际论述了纳米材料在纺织品上的应用，结合高分子材料、纤维、织造、染整、服装的一系列研究讨论，展示了纳米纺织品开发的背景、现状和未来，纳米纺织品的魅力在于它是以高科技改造传统的纺织产业，纳米纺织品的开发是纺织产业发展的新的里程碑。作者创作本书的目的是，期望本书对我国纳米纺织品的理论研究和自主研究开发的工业实践贡献微薄的力量，对于这一新兴的理论和实践，作者希望本书能起到抛砖引玉的作用。

本书由高绪珊、吴大诚确立大纲，统一定稿并审稿。编写人员分工如下：第1章，高绪珊；第2章，姚永毅、吴大诚；第3、4章，赵国樑、任宪明、鲁险峰（其中第3章3.4高绪珊）；第5章，陈英；第6章，高绪珊。

我们相信读者会从本书中得到有益的启示，有利于技术创新和知识创新，对推动纳米科技在纺织产业中的发展会起到积极作用。

作者的目的是奉献给读者一册高新技术参考书，在新知识创新的环境下满足纺织界读者对新知识、新技术的需要。但限于水平，书中可能会存在一些不足和错误，敬请读者批评指正。

高绪珊 吴大诚
2004年4月于北京

内 容 提 要

本书为国内外纳米纺织品的第一本专著。《纳米纺织品及其应用》是化学工业出版社已出版的《纳米纤维》一书的延伸。本书涉及的学科和应用的对象更多、更广，既有理论深度，更具有实际意义。

本书共分6章，分别为：概论；纳米纺织品的制备；材料科学与光、电学交叉开发的纳米纺织品；材料科学与生物科学交叉开发的纳米纺织品；天然纤维织物中的纳米技术；纳米技术与纺织品的色光性能。在国内外大量原始文献及当今该领域的科学研究和工业实践（含作者长期从事的工作）的基础上，本书系统阐述了上述各类纳米纺织品涉及的概念、制备、结构、性能、加工和应用，也介绍了纳米纺织品开发的背景、现状和前景。本书力求内容丰富、深入浅出，具有可读性和趣味性。

本书可供从事纳米纤维、纺织品，材料科学与工程等专业的科学研究和工程技术人员阅读参考，也可供有关专业的教师、研究生、大学生作为相关课题的参考书。

目 录

第 1 章 概论	1
1.1 纳米纺织品的概述	1
1.1.1 纳米技术	1
1.1.2 纳米纺织品的诞生及其关键技术的现状与未来	2
1.2 有关纳米纺织品的基础理论及其与其他学科的交叉渗透	7
1.2.1 有关纳米纺织品的基础理论	7
1.2.2 运用分形理论与生命科学交叉来分析开发纳米纺织品	9
1.2.3 纳米纺织技术和生命工学	14
1.3 纳米纺织品的制造、应用技术在改造传统纺织品中的应用	19
1.3.1 超极细纳米纤维的开发与应用	19
1.3.2 纤维断面的纳米级形状开发研究	23
1.3.3 添加纳米微粉制备功能性纤维和织物	28
1.4 开发纳米纺织品的关键及其广阔前景	32
1.4.1 纳米材料的制备技术	33
1.4.2 纳米材料的测试和表征	35
1.4.3 纳米纺织品的广阔前景	36
参考文献	38
 第 2 章 纳米纺织品的制备	41
2.1 纳米材料、纳米纤维和纳米纺织品	41
2.1.1 纳米材料	41
2.1.2 纳米纤维	42
2.1.3 纳米纺织品	43
2.2 纳米纺织品制备的新技术	44
2.2.1 纳米级纤维的制备方法	44
2.2.2 纳米纺织品制备的复合技术	44
2.2.3 纺织品的纳米后整理	46
2.3 纳米纺织用原料的制备	46
2.3.1 纳米氧化物的制备	46
2.3.2 纳米复合氧化物的制备	49
2.3.3 纳米金属及纳米金属合金的制备	50

2.4	高速静电纺丝法和溶剂法纤维素纤维制备纳米纺织品	52
2.4.1	高速静电纺丝法制备纳米纺织品	52
2.4.2	电纺纳米纺织品	57
2.5	无纺纳米纺织品的顶级产品	66
2.5.1	生物医药中的无纺纳米纺织品	66
2.5.2	过滤用无纺纳米纺织品	69
	参考文献	71
第3章	材料科学与光、电学交叉开发的纳米纺织品	74
3.1	远红外织物的制备及应用	74
3.1.1	远红外线及其功能	74
3.1.2	远红外材料	79
3.1.3	远红外纤维及织物的制备及表征	82
3.1.4	远红外纤维及织物的应用	87
3.2	紫外线防护(或光吸收、屏蔽)织物的制备及应用	87
3.2.1	紫外线及其危害	87
3.2.2	纺织品紫外线防护性能	89
3.2.3	纳米纺织品紫外线防护性能	90
3.2.4	影响纳米纺织品紫外线防护性能	91
3.2.5	紫外线防护织物的制备	96
3.2.6	织物防紫外线效果评价方法	100
3.2.7	紫外线防护纺织品的应用	102
3.3	智能纺织品的制备及应用	103
3.3.1	智能纺织品	104
3.3.2	智能纺织品的常规制备方法	105
3.3.3	纳米智能纺织品的制备方法	107
3.3.4	纳米智能纺织品的应用	108
3.4	导电及抗静电纳米纺织品的制备及应用	110
3.4.1	抗静电、导电纺织品的用途	110
3.4.2	纳米技术与抗静电、导电纺织品的制备	113
3.4.3	纳米抗静电和导电纺织品开发的实例	115
	参考文献	121
第4章	材料科学与生物科学交叉开发的纳米纺织品	123
4.1	纳米防护制品的制备及应用	123
4.1.1	电磁防护制品	123
4.1.2	隐身防护制品	127
4.2	抗菌、防臭织物的制备及应用	134

4.2.1	细菌与纺织品	134
4.2.2	抗菌防臭、除臭纺织品及抗菌防臭、除臭剂	135
4.2.3	纳米抗菌防臭、除臭剂的作用原理	137
4.2.4	抗菌、防臭纺织品的制备	141
4.2.5	抗菌防臭、除臭纤维及织物抗菌及除臭效果评价	145
4.2.6	抗菌防臭织物的应用	147
4.3	过滤、透析及医疗保健用纺织品	149
4.3.1	纳米过滤纺织品	149
4.3.2	透析纺织品	153
4.3.3	纳米医疗(卫生)保健纺织品	154
	参考文献	159
第5章 天然纤维织物中的纳米技术		162
5.1	天然纤维素纤维——棉	162
5.1.1	棉的品种	162
5.1.2	天然棉纤维的结构	164
5.1.3	纳米技术在天然棉织物中的应用	166
5.2	天然蛋白质纤维——羊毛	173
5.2.1	羊毛纤维的种类	173
5.2.2	羊毛纤维的结构	174
5.2.3	纳米技术在羊毛纤维织物中的应用	176
	参考文献	179
第6章 纳米技术与纺织品的色光性能		180
6.1	纳米粒子的光学特性及其在纺织品领域的应用	180
6.1.1	纳米粒子的光学特性	180
6.1.2	纳米复合材料的光学特性	182
6.1.3	纳米粒子在纺织品光学领域内的应用	183
6.2	纺织品的纳米结构对其光学性能的影响	185
6.2.1	纳米尺度差异和复合叠层技术与自然色彩的关系	186
6.2.2	无染色工程的有色纺织品的开发	192
6.3	纳米技术与光敏性纺织品的制备	197
6.3.1	珠光纺织品与纳米技术	197
6.3.2	荧光纺织品与纳米技术	198
6.3.3	变色纺织品与纳米技术	199
	参考文献	201

第 1 章

概 论

1.1 纳米纺织品的概述

1.1.1 纳米技术

纳米纺织品是纳米技术在纺织品领域应用的简称。纳米技术是在纳米级这个极微小世界内进行研究的技术。纳米作为材料的尺度，其符号为 nm，1nm (纳米) = 10^{-9} m (米) = 10^{-7} cm (厘米) = 10^{-3} μ m (微米) = 10 Å (埃)，1nm 约为 10 个原子的尺度。纳米科学与单原子、分子测控技术密切相关，是用单个原子、分子制造、控制、处理物质的技术，即在单个原子、分子级别上对材料 (包括纺织品及其原材料) 的种类、数量、结构和性能进行精确观察、控制、处理和应用。

纳米材料是指在任一维上尺寸小于 100nm 的材料，是尺寸介于 1~100nm 之间的固体材料，它属于小于亚微米的体系，目前正在兴起一个大规模的研究热潮。在这一新领域中，0.1~1nm 尺度是 20 世纪物理学发展的前沿，是原子和氧、水小分子的数量级，即 Å (1Å=0.1nm)，而 100nm~1 μ m 尺度属亚微米体系，这属于大规模集成电路基础研究的介观物理学。纳米技术的 1~100nm 介于前两者之间，长时间没有受到前沿物理学家的重视，但是现在，人们对纳米技术的研究已远远超过了对物理学的研究，并且席卷了整个科学技术领域。有人预言，纳米科技将使人类社会生活发生革命性变化，纳米纺织品领域也不会例外。纳米材料按宏观结构分为纳米粒子、纳米纤维、纳米膜、纳米织物；按材料结构分为纳米分形几何结构、纳米欧氏几何结构、纳米晶体、纳米非晶体；按空间形态分为零维纳米颗粒、一维纳米线 (纤维)、二维纳米膜、三维纳米材料 (包括纺织品)、分数维级材料 (包括纺织品)。

制备和测试研究纳米材料的方法和手段方兴未艾。目前，把 1~100nm 空间内制备、研究及工业化的材料，以及利用纳米尺度物质和结构的单元进行交叉学科研究和工业化的综合技术称为纳米技术。

1.1.2 纳米纺织品的诞生及其关键技术的现状与未来

纳米技术有可能是 18 世纪工业革命以来改革产品生产方式的重大技术。纳米纺织品是 20 世纪 80 年代开始发展的新材料,它在纺织品原有结构物性和功能性的基础上,加入了纳米技术的内容,因而其研究与开发孕育着新一代的技术革命。

纳米纺织品并无明确的分类,现根据实际及有发展前景的纳米技术分为:狭义的纳米纤维及其纺织品,纤维纺织品的纳米结构技术研究,纳米粒子的纺织品处理技术。

1.1.2.1 狭义的纳米纤维及其纺织品

纳米纺织品是指将纳米技术或纳米尺度的概念、技术和材料纳入到传统的纺织品中。首先是纳米纤维,即有一维尺度上的大小在 $1\sim 100\text{nm}$ 范围内,其代表是蜘蛛丝。它是具有分形几何学结构的神奇纤维,是具有超高强度、弹性和韧性的天然纳米纤维,当前受到纺织科学界的特殊重视。羊毛的 α -氨基酸螺旋角蛋白微原纤和蚕丝的微纤和胶原纤维都属于人们重点研究,但至今为止尚无法仿造成功的天然纳米纤维。

化学纤维中的超细纤维是纤维科学与工程发展研究中的一个方向。20 世纪 80 年代,以涤纶、锦纶超细纤维为主体的“新合纤”,使化学纤维品质得到了大幅提高,但其直径仍在亚微米阶段 ($300\text{nm}\sim 4\mu\text{m}$)。 $1\sim 100\text{nm}$ 极其微细的狭义的纳米纤维首先被应用于麂皮、人造革等的制造中,静电纺丝技术可以制得传统纳米化学纤维,用做无纺布、过滤材料,也可制造高性能的生物大分子纤维、导电类分子纤维制品和药性高分子纤维,这一技术除了用来制造上述的有机纳米纤维之外,科学家们在纳米技术的促动下更加热衷于改造静电纺丝机和研究其加工技术,以制造金属纳米纤维和陶瓷纳米纤维,以上是一类狭义的纳米纺织品材料。

1.1.2.2 纤维纺织品的纳米结构技术的研究

长期以来,人们对纺织品和纤维材料的结构研究重点是原子、分子结构 (0.1nm 数量级)和超分子结构 (μm 数量级)。实际上,纤维和纺织品的开发和改性设计或称纤维和纺织品生长形成的关键条件是其“形状种子”(form-seeds)或形状“基因”(form gene),特别是对天然纤维来说,这一重要的结构单元尺寸正是在原子、分子结构和超分子结构之间的纳米尺寸结构,这是亟待研究清楚的如何集合大分子的问题,由于需要表征手段和仪器的进一步开发和提高,致使这一部分的研究十分贫乏,分形结构涤纶(fractal structure PET filament)的开发,正是从纳米尺寸结构的“形状种子”开始,设计了仿天然的物理结构单元,经自相似放大形成了全新的综合天然和合成纤维两者优点的新纤维。另外,纳米异形纤维(含微中空纤维)及纺织物表面的纳米级凹

凸或尺寸形状差异结构极大地影响了舒适性和衣服透气性,影响了织物表面光泽和色彩,利用这一差异可将白色光分解,产生与大自然协调的各种颜色,完全有可能替代繁杂易污染但又是必不可少的染整工程。

以纤维中纳米尺寸(1~100nm)结构作为“形状种子”的研究开发中,除了分形涤纶的成功开发之外,还有一个正在进行研究中的例子,就是基于“柱串盘状分子”(discotic molecule)合成的最新进展的分子机器(或纳米机器)的研究。“柱串盘状分子”可以看做缩小了的“羊肉串”状超分子结构模型,在不久的将来,它很可能要冲击纤维成形的加工过程。佐治亚工业大学的Karl Jacob和Malcolm Polk的研究已经进入了趋向于合成“柱串盘状分子”的重要阶段,这种分子具有旋转的特征,适用于生产纤维的分子机器中。基本思路是在薄膜里面含有的柱串盘状分子,在磁场中被制成旋转的协调一致的形状,这一旋转将往下拉聚合物分子,提供给膜的顶部,并组织使其取向通过底表面,使其获得松弛。在“柱串盘状基因”的尾端和聚合物分子链段间的柱串盘状分子和相互间反映的顺序必须精确设计,将聚合物链段置于指定的顺序。很明显,这已接近于可能提供精密控制整个分子加工过程的技术。

纳米尺寸纤维结构“形状种子”的来源是对天然纤维蚕丝、蜘蛛丝和羊毛的初步研究。蚕丝、蜘蛛丝和羊毛是高分子量的天然蛋白质纤维和胶原纤维,都属于结构蛋白一类,具有优异的强韧性、功能适应性及损伤后的自愈合能力等优良的性能,这些都是目前的人造化学纤维所不及的。天然蛋白质纤维具有生物相容性和对人体的亲和性,是一种保健材料。蚕丝和蜘蛛丝的弹性模量和弹性回复率可以远远超过可作防弹背心的特种合成纤维Kevlar。最使人们惊讶的是蚕和蜘蛛的吐丝可在常温常压下精确地进行,而特种合成纤维Kevlar则必须在高温高压下进行干喷湿法纺丝,并且只有在高拉伸倍数及液晶条件下才能获得高倍拉伸取向。为了解析蜘蛛和蚕的吐丝机理,研究重点集中于丝素蛋白的结构与性能的关系,或者说研究重点集中于纳米“形状种子”或“形状基因”,即其形状结构的起始源头。

大量深入研究^[1,2]的结果指出,蚕丝成形的本质是蛋白质分子的折叠和解折叠问题。蚕在整个吐丝过程中,使丝素蛋白发生了二级结构的构象变化,即由腺体无规取向性的卷曲结构转变为具有液晶态高度取向的 β -折叠结构。丝素蛋白的构象转变实质上是一个在纳米尺度范围的成核依赖性的纤维化聚集过程^[3]。蚕体内丝素蛋白的无规卷曲结构,由于在后部腺体的腺体内受到应力挤压的作用,使部分链段呈伸直结构,进而在伸直结构的丝素蛋白之间,在氢键作用下,形成沿纤维轴取向的 β -折叠链结构蛋白,当此结构蛋白增至一定尺寸后(即纳米“形状种子”或纳米“形状基因”),便以此为核(“种子”或“基因”)迅速增长,其中成核或成“种子”、“基因”的步骤是整个丝素蛋白由

无规变为有序结晶结构的决定步骤,成核之后的 β -折叠链结构的生长过程符合一级反应的动力学方程式。

研究表明,以上非活性蛋白构象的纳米级转变机理也同样存在于朊蛋白^[4]、 β -淀粉蛋白^[5]、 α -角蛋白^[6]等的成纤化过程中,这一机理可能在蛋白质的折叠-解折叠过程中有普遍意义。J. M. Lucas 等^[7]用密度法函数理论(DFT)的计算方法,结合核磁共振实验对晶胞中大分子的化学位移进行了研究。在晶胞内部的分子级别的尺度,即纳米级的纤维“形状种子”或“形状基因”处,羊毛的三根 α -氨基酸螺旋角朊(每根直径1~2nm)所组成的扭曲捻合状态也是“形状种子”的一个具体例子,它们是纤维成长的最敏感、最重要的纳米结构领域,它们将是决定纤维形态结构的形成过程和最后特征的关键。

纤维的这种最敏感、最重要的纳米结构领域,当然也是纳米纺织品的最敏感、最重要的纳米结构领域,同时它也是纺织品结构研究的关键领域。这一尺寸结构对织物吸湿、导湿、透气性能至关重要,它是形成衣服内“气候”的基础。长期以来,纺织品研究多为宏观结构和分子、原子结构而忽视了纳米结构的关键领域,这是所谓纺织品舒适性从表征到机理研究都未能有突破性进展的根本原因。织物与人体接触的纳米级的凹凸结构和绒毛结构对舒适性的重要影响已普遍引起了人们的关注,特别是设法使纺织品与大自然和谐,并进入大自然境界是21世纪的纺织科学家、技术人员梦寐以求的目标,即除了要从本质上呈现天然纤维的形态、风格、手感之外,更希望具有大自然的绚丽多彩的声、光、色。

20世纪的涤纶从性能上仿真丝的研究可以说如火如荼,表面形状的模仿尽管已达到惟妙惟肖的地步,但其本质上的结构、性能总是不尽如人意,蚕丝的丝鸣(scroop sound)就是一个例子,Du Pont公司在涤纶三角形截面的顶端制出一个纳米级的凹口,这种纳米级物理结构的设计产生了与蚕丝十分接近的丝鸣。另外,许多艺术收藏者对亚马逊和中国西双版纳热带雨林中的蝴蝶的珍爱和推崇,把它们的价格推上了天价,虽然它的价值未必如此,但它们的绚丽色彩和神秘无穷的色调变幻确实令人赞叹。有一种亚马逊蝴蝶,它不仅具有美丽鲜艳的图案,并且从不同的角度看或在不同的光线下观察,其色彩和图案会像彩云一样在变幻,科学家们研究了这种蝴蝶翅膀以后,惊奇地发现,它的翅膀由薄薄的七层白色的纱翅巧妙叠加而成,而且每层之间的厚度存在一个纳米级的差异,是它们将红、橙、黄、绿、青、蓝、紫合成为白色,又在大自然环境中分解成各种颜色,这一切主要是由于纳米级物理结构导致的结果,这使人们有望在21世纪从纳米级结构的研究中看到使化学纤维及其织物从本质上呈现天然纤维的形态、风格、手感以及大自然的绚丽多彩的声、光、色。

东丽公司生产的七层复合尼龙6纤维,纤维横截面为简单的叠层,但叠层

之间厚度的差异是纳米级,结果省去了染色工程,用于日产汽车内饰可显示出高雅柔和的色彩,这是一个可能能够代替繁杂易污染的染整工程的创举。

帝人公司试制成功了发光涤纶纤维织物,该项发明是在涤纶织物上堆积60薄层具有不同光线折射率的聚酰胺与聚酯树脂,具备红、绿、蓝、紫4种颜色。紫色的表面单层仅为69nm。此纤维和织物的特色就是根据光线照射以及视觉角度的不同,显示出神秘无穷的色调,它不只是反射特定波长的光线,也是色彩的巧妙叠加。

北京服装学院工业化开发成功的自伸长涤纶纤维,因为具有纳米尺寸的大分子扭曲和网络状结构,在与其他纤维巧妙叠加设计制成的“莫卧儿王朝”室内装饰品中,其纳米结构和叠加差异造成了不同视角的色泽变幻,形成了庄重且光芒四射的高贵王室风格。

钟纺公司开发的吸湿性极佳的纳米结构纤维,是在涤纶纤维或织物表面堆积20薄层水分与油分保护层的整理方法,整理层的整体厚度仅为50nm左右,经此整理的涤纶纤维织物,吸湿能力与普通涤纶材料相比,高出近30倍,最适合用做内衣材料。

美国ITMC公司注意到印染行业开始重视纳米结构整理的纳米技术的新倾向,推出了系列纳米整理剂,包括防水剂、耐久性亲水性整理剂、使用纤维素在合成纤维织物上形成皮膜的耐久性整理剂、保持棉面料形态稳定的整理剂等,在整理时不需要特别装置,只要利用印染工厂现有设备进行水溶性处理。

生物酶在纺织品加工中也已开始深入纳米尺寸结构这一领域,酶本身就是由生物体产生的,反应后残留的又可以完全生物降解,是一种真正意义上的环保型纳米结构绿色纺织品加工剂。许多加工都属于纳米结构的整理,但现在普遍注重的是其宏观效果的优异性与否,而关于纳米结构变化对手感、风格,以及声、光、色的影响,则是21世纪亟待研究的课题,这必然会使现有的如下明显效果再上一个台阶。例如用纤维素酶LTTS除去Tencel(非水溶性纤维素纤维)的初次原纤化产生的绒毛和用LTWT冷水酶及LTBD中性纤维素酶对牛仔服整理后可获得高对比度、低染色的生物抛光,这种纳米尺寸结构的细微变化使视觉和触觉都十分宜人。在羊毛织物上,为了获得防缩的效果,需要对羊毛进行剥鳞处理,传统工艺是进行氯化处理,对环境造成了污染,现在,用蛋白酶进行剥鳞处理的研究正在进行,它在获防缩效果的同时,在表面形成纳米结构的波纹,从而产生蚕丝、羊毛的滑、爽、糯的综合效果。另外,在真丝染色中,由于工艺时间较长,以及在缸壁上摩擦等原因,特别是在重缁真丝上,有时会造成布面点状纳米级的擦伤,成为灰伤。使用蛋白酶LTM-823可以彻底修复真丝的灰伤,使其恢复亮丽的色泽和鲜艳的色光。在真丝的脱胶和砂洗时,也可用蛋白酶代替纯碱,以上这些在纳米结构上的化学反应,产生了

理想的物理效果，并减轻了对环境的污染。纳米结构的修饰影响了整个纤维纺织品的宏观结构和性能，其实天然彩色棉的发色机理和保色（耐晒和耐气候性）性能也应属于纳米结构的控制技术。以上有关的理论和表征还远没有开发出来，人类在这一方面可以说是刚刚起步，尚未达到一定水平，但其前景必将会在聚合物物理学及其应用中处于举足轻重的地位。

1.1.2.3 纳米粒子的纺织品处理技术

目前在纤维、纺织品中研究和应用最多的是零维纳米材料，如纳米二氧化钛、纳米氧化锌、纳米银粉、纳米氧化锆、纳米氧化锡、纳米碳粉等，是由单相纳米微粒构成的固体材料，被称为纳米相材料（nanophase materials），还有许多天然有机材料中的大量微原纤（microfibril），以及碳纳米管（carbon nanotube, CNT）则属于一维纳米材料，也可以与固体材料产生不同形式的复合。实际应用中有各种纳米粒子、纳米团簇和纳米管，另外可以利用许多类金属和非金属化合物作为纳米粒子的载体，只要其尺寸小于 2nm，就应该可能顺利地进行共混纺丝，这样形成的将是许多有崭新特性的纳米家族产品。一种是在化纤纺丝成形中以非均一相状态加入到纤维中去的技术，这可以在纺丝成形阶段加入，控制在输送和成形过程中的分散，防止絮凝以及形成纤维内部结构形态等，这也是有关微细相相容性和流变性的需要攻关的课题；还有一种则是在聚合物合成阶段加入纳米粒子，当然这里也要有巧妙的表面处理技术，使其形成特殊状态的组装高分子化合物。由于纳米粒子的巨大比表面积和特殊性能，它对聚合合成，包括对催化剂的影响也需经过很好地研究控制，然后用于共混纺丝。另外，以上纳米材料形成水溶液或有机溶液，然后对纤维和织物进行表面处理，包括浸渍和涂敷也已成为染整工程的重要的高技术内容，是众多差别化和高性能纤维、纺织品的制造手段。

固体或有机纳米粒子，由于其巨大的比表面积和特殊的性能，使其可能以少量的添加或处理即可赋予纤维、织物新的特殊功能，或对质量和风格做出优良地改进。

纳米微粒是由有限数量的原子或分子组成的、能够保持原来物质的化学性质并处于亚稳定状态的原子团或分子团。球形颗粒的表面积与直径平方成正比，其体积与直径的立方成正比，当物质的尺寸减小时，其表面原子数的相对比例增大，使单原子的表面能迅速增大，到纳米尺度时，此种形态的变化就会显示出如下 4 种纳米粒子的特性^[8]。

（1）小尺寸效应 纳米粒子的尺寸小到等于或小于光波波长时，晶体周期性的边界条件会被破坏，非晶态粒子表面层附近的原子密度也会减小，使得物质的光、电、磁、热、力学性能改变，导致新的特性出现，称为纳米粒子的小尺寸效应。例如，纳米粒子的光吸收明显增大，并有吸收峰的等离子共振频

移, 非导电材料会出现导电性或导电材料呈现非导电性, 磁有序态向无序态转化, 超导相向正常相转化, 金属熔点明显降低等, 利用以上性能可以开发功能性纤维及纺织品。

(2) 表面效应 纳米粒子尺寸小, 微粒表面的原子数目大大提高, 随着粒子的减小, 粒子比表面积增大, 粒径减小的倍数即为比表面积增加的倍数。

纳米粒子比表面积增大, 表面原子数目的剧增, 使原子配位数严重不足。大比表面积导致高表面能, 使粒子表面的原子十分活跃, 极易与周围的气体反应, 也容易吸附气体, 此现象即为纳米粒子的表面效应。利用这一效应, 可在纤维纺织品制造应用中提高催化剂的催化效率, 提高吸收光波能力, 提高吸湿率和提高添加剂(如杀菌、抗紫外)的效率等。

(3) 量子尺寸效应 纳米粒子达到与光波及其波长的尺寸相当或更小时, 金属费米能级附近的电子能级由准连续变为离散并使能隙变宽的现象叫纳米粒子的量子尺寸效应。这一现象使纳米银与普通银的性质完全不同, 不仅纳米银的熔点大大降低, 而且纳米银在粒径小于 20nm 时已由普通银的良导体变成了绝缘体。对于普通为绝缘体的 SiO_2 , 纳米 SiO_2 则可以变为导体。

(4) 宏观量子隧道效应 纳米材料中的粒子具有穿过势垒的能力叫隧道效应。宏观物理量在量子相干器件中的隧道效应叫宏观隧道效应。例如具有铁磁性的磁铁, 其粒子尺寸达到纳米级时, 铁磁性会变为顺磁性、软磁性。

以上纳米粒子由于尺寸变小而出现的特异性能给广大科技工作者带来了广阔的创造空间, 纳米材料从出现到现在仅仅 20 年时间, 但新的纳米材料的制备及其应用技术的发展却十分迅速, 纳米材料和技术进入纤维、纺织品领域较迟, 现在可以说是仍在刚刚入门的起始阶段, 但它无法预言的巨大作用, 已经掀起了开发纳米技术纺织品的热潮, 尤其是纳米纺织品的制造、表征、应用技术在交叉学科上的应用更是日新月异, 像纳米生命工学、纳米智能材料、功能纺织品纳米材料等互相渗透, 形成了纺织品组织工程学, 纺织品纳米生物物理学等。同时, 纺织品纳米科技也在其相邻领域展开, 如纳米纤维纺织品形态学及其纳米材料和结构的测试技术和纳米材料组装技术等。纳米技术作为第四次工业革命的先导, 必将推进和改变纺织品工业和理论的现状, 直至人类社会的新发展的到来。

1.2 有关纳米纺织品的基础理论及其与其他学科的交叉渗透

1.2.1 有关纳米纺织品的基础理论

纳米纺织品除了与经典物理学、数学及生命科学密切相关之外, 其特殊新颖的结构和性能需要用新兴的分形、混沌、耗散理论来分析和论证, 这方面的

探索性研究也只能说处于起始阶段而已。

分形 (fractal)、混沌 (chaos) 和耗散 (dissipation) 三大理论都属于 20 世纪的重大科学发现, 它们分别是数学 (几何学)、物理学和物理化学领域的革命性进展。它们从不同角度来研究非线性不可逆问题, 分形理论发展很快, 特别是它已深入纤维、纺织品科学, 本书重点对它及其与纺织学科的交叉渗透加以介绍。

“分形”这个名词是由美国 IBM 公司研究中心物理部研究员暨哈佛大学数学系教授 Benoit B. Mandelbrot 在 1975 年首次提出的, 其原意是“不规则的、分数的、支离破碎的”物体^[9~16]。1977 年他出版了第一本著作《分形: 形态、偶然性和维数》(Fractal: Form, Chance and Dimension)^[17], 标志着分形理论的正式诞生。5 年后, 他出版了专著《自然界的分形几何学》(The Fractal Geometry of Nature)^[18]。至此, 分形理论初步形成。目前, 分形是非线性科学中前沿课题。由于纤维、纺织品属非线性并远离热力学稳定状态以及统计的规律性加偶然性, 因此对纤维纺织品科学的深入研究必须要涉及和依赖分形、混沌和耗散理论。

需要指出的是, 应用分形理论来研究非线性科学中的各种课题, 例如有关纤维、纺织品的课题, 丝毫不贬低传统的线性近似处理方法的重要性, 因为在一定的范围内, 应用线性近似处理方法可以迅速得到有效的结果 (例如对一些合成纤维及其织物)。但是对远离平衡的非线性复杂过程和系统来说 (例如对天然纤维及其织物), 就只能用分形理论来研究, 正如对低速运动的物体, 用牛顿三定律处理是完全正确的, 而对微观世界中粒子的高速运动, 就只能用量子力学和相对论来加以描述。

分形理论的典型实例是亚马逊森林中一只蝴蝶翅膀扇动的超维分形气流, 按分形理论自相似放大后, 形成并传送一股强大的特殊形状气流, 最后在美国加州形成了龙卷风。

分形理论的产生和发展, 逐渐形成了分形几何学。它恰恰对应着纤维和织物的纳米尺度结构, 一般天然纤维的纳米尺度结构属分形几何结构, 而合成纤维的纳米尺度结构则仍属传统的欧氏 (archamedes) 几何学的范畴。新兴的分形几何学与具有 2000 多年历史的欧氏几何学的不同如表 1-1 所示。

表 1-1 分形几何学与欧氏几何学的基本知识

学 科	描 述 的 对 象	特征长度	表征方式	维 数
分形几何学	大自然、天然的、复杂的真实物体	无	迭代语言	分数(含整数)
欧氏几何学	人为制造的简单呆板的标准物体	有	数学公式	0 及正整数

目前纤维及其纺织品结构的概念分为大分子结构 (Å 数量级)、超分子结