

时尚 FASHION 北京

2009年5月号



铜牛

中国驰名商标

主办单位：

中国纺织科学研究院
纺织行业生产力促进中心
北京纺织工程学会
北京服装学院
服装材料研发与评价北京市重点实验室
生物源纤维制造技术国家重点实验室
天津工业大学“改性与功能纤维”天津市重点实验室
北京铜牛集团有限公司
中国阻燃学会

协办单位：

纤维基复合材料国家工程研究中心
北京光华五洲纺织集团

承办单位：

苏州南华纺织整理科技有限公司



铜牛杯

功能性纺织品及**纳米**技术应用研讨会 论文集

第 九 届





铜牛

中国驰名商标

Satisfaction

竹莫莱卡系列产品（居家）

- 当今世界环保型、天然、功能性绿色纤维。
- 吸湿性、透气性居各种纤维之首。
- 最突出的是具有抗菌功能，被称之为“会呼吸的面料”、“自洁产品”。
- 防皱性好、悬垂性佳，滑爽细腻、丰满挺括、运动时尚、活力添彩。



目 录

一、纳米技术与静电纺丝

1 纳米 TiO_2 与稀土复配物对真丝绸的防紫外作用研究-----	1
丁巧英, 张幼珠 苏州大学纺织与服装工程学院	
2 纳米 TiO_2/ZnO 的制备及抗紫外性能研究-----	6
李 青, 董秋兰 北京服装学院材料科学与工程学院	
3 羊毛织物的纳米陶瓷凉爽整理-----	15
徐园园 ^{1,2} , 卑圣金 ² , 蔡再生 ¹	
1. 生态纺织教育部重点实验室东华大学, 东华大学化学化工与生物工程学院,	
2. 上海旭化贸易有限公司	
4 纳米珍珠粘胶纤维——新时期可穿的护肤品-----	24
黄 平, 许树文	
宁波市先进纺织技术与服装 CAD 重点实验室; 浙江纺织服装职业技术学院	
5 PMMA/富勒烯纤维的电场纺丝行为研究-----	28
贾清秀 ¹ , 付中玉 ¹ , 龙睿芬 ²	
1 北京市服装材料研究开发与评价重点实验室; 2 北京服装学院材料科学与工程学院	
6 羧基化多壁碳纳米管/PA66 复合纤维的制备与性能-----	35
王志苗, 白世河, 张兴祥, 王学晨	
天津工业大学改性功能纤维天津市重点实验室	
7 静电纺丝制备速溶豆腐苷纳米纤维控释膜-----	42
余灯广 ¹ , 申夏夏 ¹ , 张晓飞 ¹ , Chris Branford-White ² , 朱利民 ¹	
1. 东华大学化学化工与生物工程学院; 2. 伦敦都市大学卫生研究与政策研究所	
8 静电纺纳米纤维研究及其应用进展-----	48
马 刚, 邵自强, 王文俊, 李永红 北京理工大学材料学院	
9 孔雀羽毛的仿生纳米结构研究及其在纺织纤维中的应用初探-----	54
龚 葵, 王红凤, 刘胜男, 曹晓和, 龙杨俊	
北京服装学院材料科学与工程学院	
10 聚酯中纳米二氧化钛添加工艺的研究-----	58
陈海珍	
1. 宁波市先进纺织技术与服装 CAD 重点实验室; 2. 浙江纺织服装职业技术学院服装学院	
11 “仿生”水稻叶子的表面结构初探-----	63
王娇娜 ² , 赵亚洲 ² , 李从举 ¹	
1. 北京服装学院材料科学与工程学院; 2. 北京市服装材料研究开发与评价重点实验室	
12 浅谈纳米双疏工艺在羊绒衫上的应用-----	67
陈东军, 李铁军 北京雪莲毛纺织服装集团公司	
13 纳米银医用辅料的研究进展-----	70
钟海英 北京纺织科学研究所	
14 纯棉织物纳米防水防油易去污免烫多功能整理生产实践-----	75
展义臻, 赵 雪, 何瑾馨	
1. 浙江三元控股有限公司; 2. 东华大学化学化工与生物工程学院	

15	纳米技术在纺织工业中的节能环保应用-----	81
	龚 葵, 邹 静, 龙杨俊, 曹晓和 北京服装学院材料科学与工程学院	
16	掺杂/脱掺杂诱导的聚苯胺织物浸润性开关-----	85
	李 昕, 金俊平, 张德全, 赵 莉 北京服装学院, 服装材料研究开发与评价北京市重点实验室	
17	无机纳米浆料助剂在经纱上浆中的应用-----	92
	毛 雷 盐城纺织职业技术学院	
18	聚苯胺纳米纤维的制备及其应用-----	95
	孙洪伟, 储德清 天津工业大学材料科学与化学工程学院	
19	纳米 ZnO 的抗菌性能研究-----	100
	刘 丽, 王立敏 天津工业大学材料科学与化学工程学院	

二、高科技纤维

20	直接纺丝法超细纤维制造关键技术-----	104
	张大省, 王 锐, 朱志国 北京服装学院, 服装材料研究开发与评价重点实验室	
21	熔融制备储热调温聚丙烯/丙烯酸甲酯共聚物纤维-----	111
	高希银, 韩 娜, 王学晨, 张兴祥 天津工业大学改性功能纤维天津市重点实验室	
22	低密度聚乙烯/纳米 SiO ₂ 共混改性研究-----	118
	马美琴 ¹ , 李青山, 王洪丽 亚稳材料制备技术与科学国家重点实验室, 燕山大学	
23	柔性链聚合物制备高性能纤维的实践和探索-----	124
	彭文娟 李 敏 李小宁* 杨中开 贾清秀 付中玉 北京服装学院, 服装材料研究开发与评价北京市重点实验室	
24	高科技功能纤维在个体防护方面的应用-----	130
	马新安 陕西省纺织科学研究所	
25	可生物移植类医用纺织品的开发与展望-----	136
	冯建永 ¹ , 段亚峰 ¹² , 张龙江 ³ , 孙国良 ³ , 李会成 ³ 1 西安工程大学; 2 绍兴文理学院; 3 浙江中纺新天龙纺织科技有限公司	
26	竹炭改性细旦涤纶长丝生产工艺的探讨-----	151
	张守运, 王燕萍 东华大学管理学院; 东华大学材料与工程学院	
27	聚合物浓度对 PA6/氯化钙冻胶体系结构与性能的影响*-----	157
	熊祖江 ¹ 李小宁 ¹ 杨中开 ² 刘振东 ² 付中玉 ² 贾清秀 ¹ 1 北京市服装材料研究开发与评价重点实验室 2 北京服装学院 材料科学与工程学院	
28	生物降解纤维在非织造布中的应用-----	163
	吴红玲 ¹ , 蒋少军 ² , 张 弦 ³ 1. 兰州理工大学计算机与通信学院; 2. 兰州理工大学机电工程学院; 3. 甘肃星辰纺织工业用布有限公司	
29	玄武岩纤维表面改性研究-----	169
	颜贵龙, 梁小平, 吴 畏, 辛少波 天津工业大学材料科学与化学工程学院	
30	细旦竹炭聚酯长丝及其应用-----	172
	郭 华	

31	功能智能型纤维-----	179
	汪多仁	
32	偕胺肟改性聚丙烯腈纤维铁配合物的合成-----	183
	武金娜 ¹ , 董永春 ^{1,2} , 杜芳 ¹ , 韩振邦 ^{1,2} , 赵娟芝 ¹	
	1 天津工业大学纺织学院纺织化学与生态学研究中心	
	2 福建省光催化重点实验室-省部共建国家重点实验室培育基地	
33	无机纤维改性的国内研究进展-----	189
	吴 畏, 梁小平, 颜贵龙, 辛少波 天津工业大学材料科学与化学工程学院	

三、纺织染整及后整理技术

34	聚乳酸纤维的染色技术进展-----	195
	庄小雄, 杨国荣, 朱俊伟, 杜 芳 绍兴中纺院江南分院有限公司	
35	低比例棉/毛混纺织物的染色工艺研究-----	199
	庄小雄, 朱俊伟, 杜 芳 绍兴中纺院江南分院有限公司	
36	原位聚合制备聚(3,4-乙撑二氧噻吩)导电织物及其电致变色性能研究-----	205
	李 昕, 钱 晶, 李小宁, 付中玉	
	北京服装学院, 服装材料研究开发与评价北京市重点实验室	
37	国内外阻燃剂现状及进展-----	209
	周政懋 北京理工大学国家阻燃专业实验室	
38	复合纺织材料功能性整理研究-----	220
	雷同宝, 王京红 中国纺织科学研究院	
39	阻燃技术在家纺领域中的应用-----	225
	开吴珍 北京光华五洲纺织集团公司	
40	阻燃抑烟实验阶段性报告-----	229
	贾 乐, 赵建玲, 钱 丰 北京五洲佳泰新型涂层材料有限公司	
41	复配生物酶处理竹原纤维工艺探讨-----	236
	崔桂新 ¹ , 庄小雄 ¹ , 陈艳华 ² , 郑小佳 ² , 杨利波 ²	
	1. 中国纺织科学研究院研发中心; 2. 绍兴中纺院江南分院有限公司	
42	纤维素酶处理 Lyocell 纤维的原纤化-----	243
	蒋少军, 曹立宏 兰州理工大学机电工程学院	
43	苕麻分段脱胶后的性能研究-----	248
	黄 丽, 张尚勇, 周雪刚 武汉科技学院纺织与材料学院	
44	大麻纤维的生物酶脱胶技术-----	252
	蒋少军 ¹ , 李志忠 ² , 张新璞 ³ , 胥顺吉 ³	
	1. 兰州理工大学机电工程学院; 2. 兰州理工大学生命科学与工程学院;	
	3. 甘肃省武威亚麻纺织厂	
45	羊毛衫机可洗酶处理技术的理论与实践-----	257
	吴红玲 ¹ , 蒋少军 ² , 王学海 ³	
	1. 兰州理工大学计算机与通信学院; 2. 兰州理工大学机电工程学院;	
	3. 兰州派神纺织化工有限责任公司	
46	壳聚糖在纺织品抗菌整理中的应用-----	261
	王晓宁, 王 昊, 廖 青	
	北京市服装材料研究开发与评价重点实验室; 北京服装学院材料科学与工程学院	

47	亲水抗菌有机硅柔软整理剂的制备-----	266
	刘瑞云 张家港科道化学有限公司	
48	抗菌整理剂安迪美-CAG 在纺织品上的应用-----	270
	赵正坤, 李毕忠, 李泽国 北京崇高纳米科技有限公司	
49	功能整理剂在车用纺织品上的应用-----	273
	吕世静, 侯 强 北京中纺化工有限公司	
50	针织面料芦荟护肤整理-----	277
	王兴福, 祁 材 北京洁尔奥高科技有限公司技术中心; 北京铜牛股份有限公司	
51	护理产品对纺织品服装物化性能影响的研究回顾-----	281
	徐平华 ¹ , 栾晓莉 ¹ , 丁雪梅 ¹ , 吴雄英 ²	
	1. 东华大学; 2. 上海出入境检验检疫局	
52	防蚊纺织品的开发-----	286
	董红霞 上海洁宜康化工科技有限公司	
53	有机硅改性聚酯纤维亲水整理剂的合成及其应用-----	291
	刘瑞云 张家港科道有限公司	
54	ZnO/TiO ₂ 溶胶对棉织物的防紫外整理-----	296
	许 梅, 王潮霞 江南大学生态纺织教育部重点实验室	
55	有机硅涂层剂在纺织领域里的应用-----	301
	陈 红, 白桂增, 郭宝华 北京中纺海天染织技术有限公司	
56	印花糊料羧甲基瓜尔胶合成工艺研究-----	306
	罗彤彤, 卢亚平, 李 强 北京矿冶研究总院	
57	KD—95 H.Q.—1300 罐蒸机的新工艺探讨-----	310
	黄香艳 北京三羊毛集团新北毛纺织染有限公司	
58	纳卡纤维染色工艺的探讨-----	315
	马 印 ¹ , 罗群芳 ¹ , 张永林 ² , 秦记珍 ¹ , 曲 娴 ¹	
	1. 品德实业(太原)有限公司; 2. 大同星宇人纤有限责任公司	
59	免烫整理后强力损伤问题的探讨-----	321
	王崇明	
60	绿棉日晒牢度改善及色泽稳定性研究-----	328
	喻方莉, 高长新, 常 梅 北京光华五洲纺织集团技术中心	
61	相变材料微胶囊形貌和热性能的研究-----	333
	闫丽佳 ¹ , 付中玉 ²	
	1 北京市服装材料研究开发与评价重点实验室; 2 北京服装学院材料科学与工程学院	
62	关于后整理对羊绒织物颜色鲜艳度的影响讨论-----	338
	陈艳峰 田 宁 北京雪莲羊绒股份有限公司	
63	浅谈织物的防紫外线性能-----	345
	韩威威, 邓 桦 天津工业大学纺织学院	
64	改性聚丙烯腈纤维铁催化剂在罗丹明 B 氧化降解反应中的应用-----	350
	赵娟芝 ¹ , 董永春 ^{1,2} , 杜 芳 ¹ , 韩振邦 ^{1,2} , 武金娜 ¹	
	1 天津工业大学纺织学院纺织化学与生态学研究中心	
	2 福建省光催化重点实验室-省部共建国家重点实验室培育基地	
65	天然染料辣椒红色素的制备工艺及其酸碱稳定性研究-----	357
	陈 丹, 吴赞敏, 张 昊 天津工业大学纺织学院; 天津纺织工程研究院有限公司	

66	羽毛角蛋白提取工艺参数的 BP 网络评价法-----	363
	欧建文 ¹ , 姚金波 ¹ , 梁小平 ² , 吴 畏 ²	
	1. 天津工业大学纺织学院; 2. 天津工业大学材化学院	
67	功能性植物染料的应用及研究-----	368
	任崇玲, 吴赞敏 天津工业大学纺织学院	
68	染色棉织物的纳米 TiO ₂ 抗紫外线整理-----	373
	黄占林, 邓 桦 天津工业大学纺织学院	

四、新产品、新技术、新材料

69	汉麻针织物迷彩“TNTY 印花”产品的研发与应用-----	381
	漆小瑾, 祁 材, 李振恒, 黄小云 北京铜牛集团有限公司	
70	针织用汉麻纱线的开发与研究-----	387
	漆小瑾, 黄小云, 胡 静 北京铜牛集团有限公司	
71	静电探针在羊毛织物 LTP 整理中应用-----	392
	陈 英 ^{1,2} , 刘炳宏 ¹	
	1. 北京服装学院材料科学与工程学院; 2. 北京市服装材料研究开发与评价实验室	
72	单兵数字化军装的热管理问题研究-----	397
	任 萍 ¹ , 刘 静 ^{1,2}	
	1. 中国科学院理化技术研究所; 2. 清华大学医学院生物医学工程系	
73	智能化电子服装的应用现状及前景展望-----	403
	黄灿芝 泉州师范学院工商信息学院	
74	新型医用纺织品——防粘连隔离材料-----	407
	施晓晔 北京纺织科学研究所	
75	桑皮纤维的研究现状及应用-----	411
	冯建永 西安工程大学纺织与材料学院	
76	彩棉双层儿童毛巾被试制开发-----	418
	孙宇明, 刘燕波, 李 均, 栾瑞梅, 石立红, 高长新 北京光华五洲纺织集团公司	
77	PTT 与棉混纺双层色织提花面料的设计与开发-----	423
	高建丽, 孙红霞 山东基德集团纺织事业部	
78	CJ/Outlast 混纺赛络纺纱线的研制开发-----	427
	高建丽, 赵 华 山东基德集团纺织事业部	
79	天丝羊毛精梳棉竹节纱纺纱实践-----	430
	赵 华, 孙志英, 高建丽 山东基德集团纺织事业部	
80	天丝纤维在彩棉斜纹布中的应用-----	433
	李 均, 高长新 光华五洲纺织集团公司技术中心	
81	镀银纤维及其在功能性纺织品中的应用-----	436
	刘国华, 陈朱捷 上海仙博莱服饰有限公司	
82	织物复合双透效应弹性体的研究与应用-----	440
	陈果果 日照纳米科技应用工程研究中心	
83	浅议不同材料对运动鞋的舒适卫生性能的影响-----	445
	崔丽娜 泉州师范学院艺术学院	

84	安全气囊排气孔的优化设计	448
	叶宏武	
	1.宁波市先进纺织技术与服装CAD重点实验室; 2.浙江纺织服装职业技术学院	
85	溶胶前驱体含量对羊毛织物防毡缩性能的影响	455
	王 然 ^{1,2} , 阎克路 ^{2,3}	
	1 北京服装学院材料科学与工程学院; 2 东华大学化学化工与生物化学学院;	
	3 国家染整工程技术研究中心	
86	简述生物技术在纺织工业中的应用	460
	王冉冉 北京光华五洲纺织集团	
87	国外功能性家纺的现状与发展趋势	467
	刘光恩	
88	医用循序减压袜的研制	471
	毛立平 北京中润康华科技有限公司	
89	电磁辐射防护织物的研究发展现状	482
	徐 晶, 徐先林 天津工业大学	
90	电子智能服饰的研究进展	487
	王继曼 天津工业大学纺织学院	
91	功能性衬布的新进展	492
	余永生, 徐建平, 左志忠, 李海军 句容三泰服饰辅料有限公司	

五、标准与检测

92	电磁辐射防护服装及其标准研究	503
	施桐梧, 张 燕 总后勤部军需装备研究所	
93	纺织品中 pH 值的测定能力验证分析	509
	叶洪淼, 许建林, 韩振国, 阮建苗, 张海潮, 林 玲, 肖 良, 李文龙, 周 刚	
	宁波出入境检验检疫局; 国家认证认可监督管理委员会	
94	纺织品防霉性能测试和评价标准	512
	谢小保 ¹ , 方锡江 ² , 曾海燕 ¹ , 欧阳友生 ¹ , 陈仪本 ¹	
	1 广东省微生物分析检测中心; 2 纺织品工业标准化研究所	
95	含不锈钢微丝织物形状记忆功能的表征方法探讨	518
	张增强 五邑大学纺织服装系	
96	相变调温纺织品的热性能测试方法与指标	522
	展义臻 ¹ , 韩文忠 ¹ , 赵 雪 ² , 王 炜 ²	
	1.三元控股杭州新生印染有限公司; 2. 东华大学化学化工与生物工程学院	
97	阻燃聚酯织物的热重分析	530
	杨 喆 生物源纤维制造技术国家重点实验室 中国纺织科学研究院	
98	关于《应对外销合同外商检测方法变化的策略》研究	534
	刘峰利, 苗晓光 北京雪莲羊绒股份有限公司	
99	功能性纺织品消费者认知调研	542
	赵洪珊 北京服装学院商学院	
100	抗菌纺织品的生态性能评价与分析	548
	王柏华, 葛顺顺	
	北京市服装材料研究开发与评价重点实验室 北京服装学院材料科学与工程学院	

纳米 TiO_2 与稀土复配物对真丝绸的防紫外作用研究

丁巧英, 张幼珠

苏州大学 纺织与服装工程学院, 江苏 苏州 215021

摘 要: 为了提高真丝绸防紫外和防黄变功能, 采用纳米 TiO_2 、稀土以及两者复配物整理真丝绸, 比较三种整理绸的UPF值和紫外线照射42h前后的白度及白度下降率, 并初步讨论各整理绸的防紫外机理。结果表明: 纳米 TiO_2 -稀土复配物对真丝绸的防紫外和防黄变作用优于纳米 TiO_2 , 更优于稀土; 纳米 TiO_2 整理绸以吸收紫外线为主, 纳米 TiO_2 与稀土复配物整理绸对紫外线具有强吸收作用。

关键词: 真丝绸; 纳米 TiO_2 ; 稀土; 防紫外; 防黄变

真丝织物外观优美, 服用舒适, 倍受人们喜爱, 但在紫外线照射、水分、氧气等外界环境的影响下丝素内部分子会发生光氧化反应导致织物黄变脆化^[1], 严重影响了它的服用性, 可见真丝织物的防紫外功能是牺牲自身的风格一发生黄变而达到的。因此, 对真丝织物进行防紫外整理才能有效抑制真丝的泛黄, 同时减少紫外线对人体的伤害。

纺织材料中的防紫外功能已有广泛深入的研究, 既有采用有机类紫外线吸收剂, 也有采用无机类紫外线屏蔽剂。后者因具有安全高效等优点而引人关注。纳米 TiO_2 对UVA、UVB都有屏蔽作用且能透过可见光, 是一种广泛使用的无机类紫外线屏蔽剂^[2-3]。但纳米 TiO_2 在真丝织物上的应用报道甚少。笔者曾刊文介绍纳米 TiO_2 对真丝绸防紫外和防黄变的作用^[4], 也曾撰文介绍纳米 TiO_2 与稀土复配整理真丝绸的防紫外和防黄变功能^[5]。本文将比较纳米 TiO_2 、稀土和纳米 TiO_2 -稀土复配物对真丝绸防紫外和防黄变的作用, 并通过测试和计算各整理绸对紫外光的反射率、透射率和吸收率, 初步讨论各整理绸的防紫外机理。

1 实验

1.1 实验材料

织物: 18 真丝电力纺练白绸 (苏州华思丝绸印染厂)

药品: 金红石型纳米 TiO_2 (江苏河海纳米科技股份有限公司)、聚丙烯酸钠 (山东潍坊恒兴化工有限公司)、氯化镧 ($\text{LaCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) (中国医药集团上海化学试剂公司)、冰醋酸 (分析纯, 江苏金城试剂厂)

仪器: KQ-250DE 型数控超声波清洗器、HD500 型水浴振荡器、美国 Labsphere 型织物紫外测试仪、UV-3010 UV-VIS 型积分球式紫外分光光度计 (日本日立)、WD-S 型全自动白度计、日本 S-4700 型冷场发射扫描电镜等。

1.2 实验方法

1.2.1 真丝绸防紫外和防黄变整理工艺

基金资助: 国家发改委稀土应用研究项目 (200403)

作者简介: 丁巧英 (1983—), 女, 江苏, 硕士研究生, 研究方向为功能纺织品及真丝绸功能改性

Email: zhangyouzhu@suda.edu.cn

将经1%平平加O浸润过的真丝绸分别放入稀土、纳米TiO₂和两者复配物的整理液中，按浴比 1: 50，于 30℃下保温震荡 40min，取出于 80℃烘干，再用去离子水清洗织物表面残留物，晾干待用。

1.2.2 真丝绸紫外线照射黄变实验

将待照射绸样平铺于 UV-220 型紫外线试验箱(德国 OSRAM 型紫外灯泡)样品托盘上(灯泡距样品托盘垂直距离为 35cm)，温度设定为 40℃，照射一定时间后取出样绸。

1.3 测试

1.3.1 真丝绸防紫外测试

按照欧盟纺织品日光紫外线防护性能标准 RrEN13758-2001，采用美国 Labsphere 型织物紫外测试仪测定波长 250nm-450nm 范围的光线透过率和织物防紫外系数 UPF，UPF 值越大、透过率越小，紫外线防护效果越好^[6]。

1.3.2 真丝绸白度测试

试样叠成 4 层，在 WD-S 型全自动白度计上测定白度值(亨氏白度 WH)，每块试样正反面测试 6 个不同点，取平均值作为白度评价指标。整理织物经紫外线照射前后的白度分别以 WH₀和 WH 表示，计算白度下降率(%)=(WH₀-WH)/WH₀，白度下降率越小，织物的防黄变效果越好。

1.3.3 SEM 测试

试样抽取数根纤维采用日本 S-4700 型冷场发射扫描电镜观察真丝纤维表面附着粉体量及其分布均匀情况，并利用 Photoshop7.0 测量计算纤维表面粉体颗粒的直径大小。

1.3.4 真丝绸对紫外线的反射率和透射率测试

采用UV-3010 UV-VIS型积分球式紫外分光光度计，测试织物对紫外线的反射率和透射率，织物的吸收率由公式吸收率(%)=1-透过率(%) -反射率(%) 计算所得。

2 结果与讨论

2.1 纳米 TiO₂、稀土以及两者复配物对真丝绸的作用

分别用纳米 TiO₂、稀土以及两者的复配物浸渍整理真丝织物，测量整理绸的紫外防护系数 UPF 值和紫外线照射 42h 前后各整理绸的白度，并计算各整理绸的白度下降率，以此表征三者对真丝绸的防紫外和防黄变作用。各整理绸的 UPF 值和紫外线照射前后的白度及白度下降率见表 1-1。

表 1-1 各整理绸的防紫外和防黄变作用

样布	UPF	WH ₀ /%	WH/%	白度下降率/%
稀土整理绸	7.71	89.66	80.82	9.86
纳米TiO ₂ 整理绸	41.97	89.97	85.03	5.49
纳米TiO ₂ -稀土整理绸	100.64	90.31	87.78	2.80

由表1-1可知，稀土整理绸的UPF值较低，达不到织物防紫外线的最低标准(UPF=15)，照射前后的白度也较纳米TiO₂整理绸和纳米TiO₂-稀土整理绸低，白度下降率高于后两种整理绸。可见稀土对真丝绸的防紫外和防黄变作用较差。

经纳米TiO₂整理的真丝绸的UPF值达到40以上，具有良好的防紫外线能力。另外，纳米TiO₂

整理绸经紫外线照射42小时后的白度值较稀土整理绸高，白度下降率也较低，可知纳米TiO₂整理绸的防紫外和防黄变能力较好。这是因为吸附在真丝绸上的金红石型纳米TiO₂对紫外线UVA和UVB都有很好的屏蔽效果，减少紫外线对真丝绸的光氧化作用，增强了真丝绸的防黄变能力，且纳米TiO₂吸收紫外线后不分解、不变色，仍保持较高的白度，具有较好的稳定性和持久性^[7]。

从表1-1还可发现，经纳米TiO₂与稀土复配物整理的真丝绸具有比纳米TiO₂整理绸更优异的防紫外和防黄变作用。复配物整理绸的UPF值达到100以上，这是因为：（1）稀土元素的原子结构中存在未充满的4f电子层，当其受到外来不同波长的光照射后，其4f电子层可选择性的吸收和反射入射光，从而具有将紫外光转变为可见光的功能^[8]；（2）稀土对纤维具有活化作用，使其结构松弛，可使织物的纤维表面空隙增大增多，使纳米TiO₂粒子能够更好的进入纤维内部，而且稀土离子的水化离子半径较小，通过分子运动和扩散作用易将纳米TiO₂粉体一起带入真丝内部非晶区，促进TiO₂的渗透，促使纳米TiO₂与真丝的结合和粘附^[9-10]。复配物整理的真丝绸还具有良好的白度，即使经紫外线照射42小时后，仍具有较高的白度，白度下降率仅为纳米TiO₂整理绸的1 / 2，具有优异的防黄变功能。这一方面是因为如上所述的两点，稀土对纳米TiO₂的防紫外功能有很大的促进作用而减少紫外线对真丝的黄变影响，另一方面是因为在织物处理液中加入稀土元素能使纤维上有色物质活化，加速杂质的分解去除，并且稀土元素本身的最大吸收波长为580nm，具有对黄光进行选择吸收的作用，故而稀土的加入可以提高织物的白度^[11]。

2.2 SEM 分析

图1-1为三种绸样纤维放大3000倍的纵向表面扫描电镜图。从图1-1可以看出，稀土整理绸的纤维纵向表面光滑平整，这可能是因为稀土易溶于水所致。另两种整理绸的纤维表面出现不同深浅的纵向条纹，且附着了大量TiO₂粉体，所以具有良好的防紫外和防黄变作用。用Photoshop7.0中的度量工具测量电镜照片中纳米TiO₂粉体的直径，参照放大倍数获得颗粒的实际粒径。通过计算，附着于纤维表面的TiO₂粒径大多在100nm左右，说明整理到织物上的粉体已经达到纳米级。

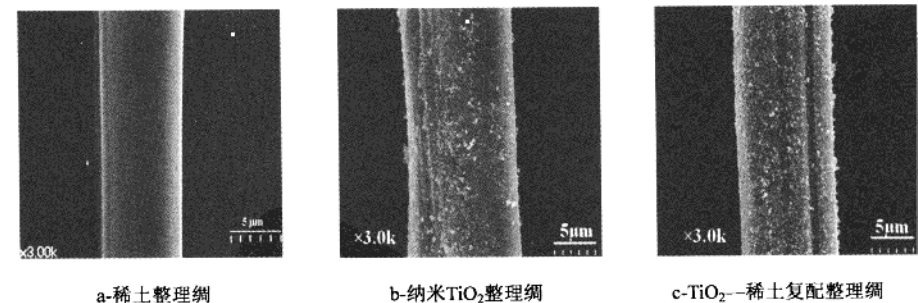


图1-1 各整理绸纤维的纵向表面SEM图（×3.0k）

2.3 各整理绸对紫外光的作用机理

图1-2中的a、b和c三图分别为真丝绸经稀土、纳米TiO₂和纳米TiO₂-稀土复配物整理后对光的透射谱、反射谱和吸收谱。下面就这三幅图初步探讨各整理绸对紫外光的作用机理。

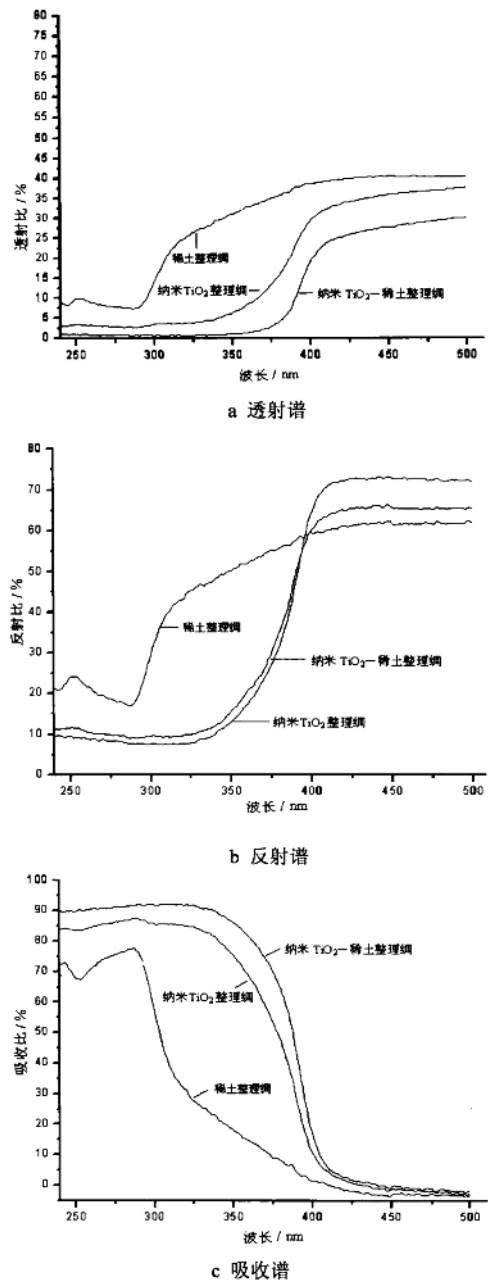


图1-2 各整理绸对光的透过谱、反射谱和吸收谱

从图1-2 a中的透射谱可发现，稀土整理绸的紫外线透过率大于纳米TiO₂整理绸和纳米TiO₂-稀土整理绸，对紫外线的屏蔽效果不如后两者。纳米TiO₂整理绸与纳米TiO₂-稀土整理绸的紫外线透过率较低，前者UVA和UVB的平均透过率分别为11.34%和1.73%，后者则低至3.69%和0.84%，具有良好的紫外屏蔽性能。

由图1-2 b中的反射谱可看出，纳米TiO₂整理绸和纳米TiO₂-稀土整理绸的反射率较低，对

波长为350nm以下的紫外光的反射率只有10%左右,在紫外光区内的反射率均低于稀土整理绸。

图1-2 c为各整理绸的吸收谱。从c图可知,纳米TiO₂整理绸对紫外光具有较高的吸收率,结合b图中其较低的反射率,可得出纳米TiO₂对真丝绸的防紫外线作用以吸收为主的结论。这与文献中纳米级的TiO₂对紫外线以吸收为主的观点一致^[12-13]。由c图还可发现纳米TiO₂—稀土整理绸的吸收率大于纳米TiO₂整理绸,高达90%左右,由此导致其UPF值极大提高,白度下降率减小。其原因同前分析。

综合分析各整理织物的反射谱和吸收谱可知,纳米TiO₂整理绸对紫外线屏蔽作用主要是以吸收为主;稀土整理绸对紫外线虽然具有一定的反射和吸收作用,但屏蔽作用较小;而纳米TiO₂—稀土复配物对紫外线具有强吸收,从而具有非常低的紫外线透过率。

3 结论

(1) 稀土整理绸的UPF值较低,达不到织物防紫外线的要求,经紫外线照射后,白度下降率较大,故单一稀土对真丝绸的防紫外和防黄变作用较差。纳米TiO₂整理绸的UPF值为40以上,白度下降率较稀土整理绸低,具有良好的防紫外和防黄变功能。纳米TiO₂—稀土复配物对真丝绸则具有更优异的防紫外和防黄变作用,其UPF值达到100以上,白度下降率也较小。

(2) 综合分析三种整理绸对紫外光的反射谱、透射谱和吸收谱可知:稀土整理绸对紫外线具有一定的吸收和反射作用,但作用较小;纳米TiO₂整理绸主要以吸收紫外线为主,反射作用较小;纳米TiO₂—稀土复配物对紫外线的强吸收取决于纳米TiO₂对紫外线的吸收和稀土的促进作用,使整理绸的紫外线透过率很低,紫外屏蔽性能最佳,导致其对真丝绸的防紫外和防黄变作用最大。

参考文献

- [1] 骆文正,封云芳.紫外线照射导致真丝绸黄变的机理[J].浙江丝绸工学院学报,1990,7(2):52-57
- [2] 杨红英,潘宁,朱苏康.无机紫外线屏蔽剂的功能机理研究[J].东华大学学报:自然科学版,2003,29(6):8-14.
- [3] 李秀明,邓桦.纳米材料在防紫外线纺织品中的应用[J].针织工业,2006,(10):46-48.
- [4] 丁巧英,杨卉,张幼珠.纳米TiO₂对真丝织物的防紫外和防黄变的影响[J].丝绸,2008,(1):23-25.
- [5] 丁巧英,张幼珠.《稀土/TiO₂复配整理真丝绸的防紫外和防黄变功能》,天津工业大学学报,2008,27(5):66-69
- [6] 徐路,郑宇英.纺织品防紫外线性能评定标准的研究[J].纺织标准与质量,2002,(4):9-12
- [7] Zu Yong, Fan An. Shield Agent for Ultraviolet Ray with Nano-TiO₂ [J]. Titanium Industry Progress,1999,(3):26-28
- [8] 郑光洪,冯西宁.稀土及紫外辐射固化在苎麻及麻/棉织物涂料印花工艺中的应用研究[J].成都纺织高等专科学校学报,1994,11(2):1-5.
- [9] 张幼珠.稀土元素在真丝织物整理中的应用研究[J].印染,2001,(12):5-7.
- [10] 吕军,李利军,龙成江.稀土在纯棉、涤棉织物氧漂工艺中作用的初探[J].广西工学院学报,1993,4(3):81-85.
- [11] 王翔.稀土在染整加工中的作用原理探析[J].河北纺织,1992,(6):31-34.
- [12] 杨红英,潘宁,朱苏康.无机紫外线屏蔽剂的功能机理研究[J].东华大学学报(自然科学版),2003,29(6):8-14.
- [13] 郭刚,于杰,罗筑,等.聚丙烯纳米级金红石型二氧化钛/聚丙烯弹性体复合材料的抗老化性能研究[J].高分子学报,2006,(2):219-224.

纳米 TiO_2/ZnO 的制备及抗紫外性能研究

李 青*, 董秋兰

北京服装学院 材料科学与工程学院 北京 100029

摘 要:采用溶胶-凝胶法结合超临界干燥技术制备了纳米 TiO_2/ZnO 。分别在500℃、600℃、700℃下对其高温煅烧,并采用XRD、TEM对其物性进行表征。将纳米粉体配制成抗紫外整理剂,设计沉降实验,测试整理液的分散性能。讨论分散剂的种类、用量及其pH值对体系稳定性的影响。最后选择分散剂聚丙烯酸钠,水性钛酸酯偶联剂,PH为9。在固定其它工艺条件的情况下,将不同条件制备的纳米粉体配制成抗紫外整理剂,采用二浸二轧法浸轧织物,进行烘干。用紫外可见分光光度计测试整理后的织物的紫外线透过率,结果发现SCFD制备的 TiO_2/ZnO 纳米粉体,600℃煅烧抗紫外效果最佳。

关键词: 抗紫外; 纳米; 超临界流体干燥; 二氧化钛; 分散

ABSTRACT

TiO_2/ZnO nanometer powers were prepared by sol-gel and supercritical fluid drying (SCFD) methods from titanium tetrachloride as the cheaper raw materials, then the powers were calcined at 500℃, 600℃ and 700℃. And XRD, TEM were used to analyze the composite of nanometer powders obtained. The influence of the factors such as the dispersant agent and pH value on dispersion stability of the nanometer particle was studied, and a UV-proofing agent was composed therefore. The nanometer dispersion stability of nanometer particle was markedly affected by pH value and the dispersion agent. The result found that nanometer particle with low sodium polyacrylate and sohxbb coupling agent of organic titanate could obtain stable dispersed system. we can find the finished cotton fabrics has good property of anti-UV through UV spectrophotometer, especially the TiO_2/ZnO nanometer prepared by SCFD, calcined at 600℃. When the modified nanometer titanium oxide is used in finishing of textile, the effect in antiultraviolet is greatly improved.

Key words: antiultraviolet; nanometer; SCFD; TiO_2 ; dispersant

1 前言

紫外线是一种比可见光波长更短的电磁波,具有一定的能量,对人类来说是一把锋利的双刃剑。适量的紫外线是人类和生物界的一种自然营养,可促进维生素D的合成,有利于人体对钙的吸收,促进骨骼健康发育,并能抑制病毒,起到消毒和杀菌作用。但过量紫外线的照射则会降低人体的免疫功能,使免疫系统紊乱,脱氧核糖核酸出现异常,从而导致一些诸如皮肤癌、白内障等严重疾病。紫外线不仅使纺织品褪色,也可使尼纶和纤维素纤维等脆化,强度下降;更严重的是近年来地面上紫外线强度的增加,对人体致癌因素也在明显增加。紫外线辐射会引起黑色素的沉着,导致皮肤老化,严重引起皮肤癌,对人体危害很大,因此,开发防紫外线纺织品势在必行。

无机纳米抗紫外剂^[1-7]这几年的研究,大多数集中在粉体制备技术上,而对无机纳米抗紫外剂的应用技术研究不多,甚至在某些领域研究的较少。

将无机紫外线纳米屏蔽剂的制备与超临界流体干燥技术结合起来,制备的纳米粒子可有效克服使凝胶粒子聚集的表面张力效应,制得的气凝胶粉体是由超细粒子组成。

2 实验部分

2.1 SCFD 制备 TiO_2 纳米粒子

在 0.3mol/L TiCl_4 水溶液中,加入定量的表面活性剂,充分搅拌,以 3mol/L 氨水作沉淀剂,调节 pH 值在 $8\sim 9$ 之间,得到水凝胶,陈化 10 小时后,离心分离,用去离子水洗涤至无 Cl^- 抽干。将水凝胶用无水乙醇进行溶剂置换,得醇凝胶。将醇凝胶放入高压釜内,以无水乙醇作抽提溶剂,在乙醇超临界状态下,制得 TiO_2 气凝胶粉体。

2.2 SCFD 制备 TiO_2/ZnO 纳米复合粒子

称取一定量的 ZnCl_2 固体,加去离子水搅拌,充分溶解。加入一定体积的 TiCl_4 溶液,充分搅拌。其余步骤同 2.1

2.3 普通干燥法制备 TiO_2 纳米粒子

将 2.1 中制得的醇凝胶在 80°C 烘箱中干燥。

2.4 纳米粒子的煅烧

将制备的纳米粉体分别在 500°C 、 600°C 和 700°C 煅烧 1 小时。

2.5 纳米粒子的表征

采用 HITACH-800 型透射电子显微镜(200eV)测粒度和粒径大小;

采用 XRD 分析仪是日本理学电机公司 (RIGAKU)制造的 D/Max-B 全自动 X 射线衍射仪($\text{CuK}\alpha$ 线辐射, 40kV , 100mA)测试样品的晶相结构。

2.6 分散性能测试

取适量分散剂和纳米粒子放入烧杯中,加水搅拌混均匀,然后用酸或碱调其 pH 值,充分搅拌后,放入装有一定量水的超声波容器里,超声分散 30min,超声完成后,转移至 25mL 的量筒中,静置。初始高度为 25mL ,静置一定时间后,读取上层清液高度,衡量其稳定性。

2.7 织物的抗紫外整理

2.7.1 整理剂的制备

取一定量的水溶性钛酸酯偶联剂加水 25mL ,电磁搅拌 15min,待偶联剂均匀分散于水中,加入低聚丙烯酸钠,用氨水调节 pH 值 $9\sim 10$,搅拌均匀后,加入纳米粒子,搅拌半小时后,移至超声波清洗器中,超声分散半小时。

2.7.2 整理工艺

取重 0.5g 的未整理的白色棉布,在整理液中浸置后,织物经二浸二轧整理, 80°C 烘干至恒重。

2.8 织物的抗紫外性能测试

采用 UV-2501 紫外可见分光光度计测试织物的紫外性透过率。

2.9 耐洗牢度测试

参照 JIS 217-103 标准,将含有 2g/L 洗衣粉的洗涤液和测试织物放入烧杯中,控制浴比

1: 30, 室温条件下洗涤 5min, 烘干。

3 结果与讨论

3.1 纳米粒子的表征

3.1.1 XRD 测试结果

SCFD 制得的纳米 TiO_2/ZnO 粒子的 X 射线衍射图见图 1a-d。

