

# 棉织物的纳米 TiO<sub>2</sub> 自清洁整理

王春梅, 蔡红芹, 张小玲

(南通大学 杏林学院, 江苏 南通 226019)

**摘要:**以钛酸丁酯为前驱体制备了纳米 TiO<sub>2</sub> 溶胶,用于棉织物的自清洁整理。研究了浸渍时间和焙烘温度、焙烘时间、水煮时间、皂洗次数等因素对棉织物自清洁效果的影响。结果表明,整理织物的自清洁效果随着浸渍时间的增加而提高,随着焙烘温度、水煮时间的增加先提高后减小,而焙烘时间过长对自清洁效果无利且织物强力和白度下降;通过对纳米 TiO<sub>2</sub> 溶胶的掺杂改性,可提高织物自清洁效果。

**关键词:**纳米 TiO<sub>2</sub>;溶胶;光催化;自清洁

**中图分类号:**TS195.5

**文献标识码:**A

**文章编号:**1673-0356(2013)06-0049-04

棉织物在日常服用过程中会受到污染,需要常常洗涤,而洗涤时要使用洗涤剂,并消耗大量的水,对环境不利。纳米 TiO<sub>2</sub> 具有自清洁作用,其自清洁机理表现在 2 个方面,一是光催化机理,即在光的催化作用下,产生氧化能力很强的自由基,将污染物氧化分解;二是光诱导超亲水机理,即 TiO<sub>2</sub> 表面和污染物之间形成一种水膜,在重力或其它外力作用下,污染物自动脱落达到自清洁的效果<sup>[1-3]</sup>。近年来,有关自清洁纺织品的研究已有不少报道<sup>[4-8]</sup>。现以钛酸丁酯为前驱体制备纳米 TiO<sub>2</sub> 溶胶,并用于棉织物的自清洁整理,探讨影响自清洁效果的因素。

## 1 实验部分

### 1.1 实验材料和仪器

#### 1.1.1 化学药品

钛酸丁酯(化学纯,江苏强盛化学有限公司),五水硫酸铜(分析纯,中国医药集团上海化学试剂公司),正硅酸乙酯(分析纯,上海化学试剂采购供应五联化工厂),无水乙醇(分析纯,南京化学试剂有限公司),冰乙酸(分析纯,西陇化工股份有限公司)等。

#### 1.1.2 织物

经前退浆、煮练、漂白、丝光处理的纯棉机织物,规格:30 tex×30 tex,236 根/10 cm×236 根/10 cm。

#### 1.1.3 模拟污物

1 g/L 的阳离子兰 BG-ED 染液。

#### 1.1.4 实验仪器

EL303 电子天平(梅特勒托利多仪器(上海)有限公司),JJ-1 增力电动搅拌机(金坛市恒丰仪器厂),RAPID 横式压染机、RAPID 自动定型烘机(Labortex Co., Ltd.),COLOR-EYE-3100 测色配色仪(Gretag Mache),HH. S11-1 电热恒温水浴锅(恒昌仪器厂),WS-SD d/o 色度白度计(温州仪器仪表有限公司),YG(B)026H-250 织物强力机、YG(B)912E 纺织品防紫外线系数测试仪(温州大荣纺织仪器有限公司),101AB-1 电热恒温鼓风干燥箱(海门市恒昌仪器厂),30W 紫外灯(UVC,优兰普)等。

## 1.2 实验方法

### 1.2.1 纳米 TiO<sub>2</sub> 溶胶及其掺杂溶胶的制备

将一定量钛酸丁酯、无水乙醇充分混合搅拌形成黄色澄清液(A液)。将余量的无水乙醇、少量的蒸馏水、冰醋酸混合搅拌配成滴加液(B液),调节 pH 值 2~3。在剧烈搅拌下将 B 液用分液漏斗缓慢滴加到 A 液中,滴加完后在 20 °C 水浴锅中继续搅拌 1 h,出料,陈化一定时间。

**掺 Si 溶胶的制备:**将正硅酸乙酯加入黄色澄清原液 A 中,其他步骤和制备 TiO<sub>2</sub> 溶胶一样。

**掺 Cu 溶胶的制备:**将五水硫酸铜加入滴加液 B 中,其他步骤和制备 TiO<sub>2</sub> 溶胶一样。

### 1.2.2 棉织物的整理

将陈化一定时间,浓度为 0.25 mol/L 的溶胶作为整理液,采用以下 3 种工艺进行整理。

**工艺 1:**二浸二轧(轧液率 80%)→预烘(80 °C,5 min)→焙烘(120 °C,5 min)。

**工艺 2:**室温浸渍(浴比 1:20,浸渍时间 20 min)→脱水→预烘(80 °C,5 min)→焙烘(120 °C,5 min)。

收稿日期:2013-08-21

基金项目:南通大学杏林学院科研基金项目(2012K125)

作者简介:王春梅(1967-),女,博士,教授,主要从事染整工艺及助剂的研究,E-mail:w.cmei@ntu.edu.cn。

工艺 3: 室温浸渍(浴比 1 : 20, 浸渍时间 20 min) → 脱水 → 预烘(80 °C, 5 min) → 焙烘(120 °C, 5 min) → 沸水处理(浴比 1 : 50, 处理时间 60 min) → 冷水洗 → 烘干。

### 1.2.3 自清洁效果的测试

在整理后的织物上滴加 0.2 mL 的模拟污物, 50 °C 烘干后, 在紫外灯下照射 2 h。用测色配色仪测试整理织物上的污渍光照前后色差的变化  $\Delta E$ , 色差  $\Delta E$  越大, 自清洁效果越好。

### 1.2.4 耐洗性的测试

选用 2 g/L 标准皂片, 按浴比 30 : 1 在  $60 \pm 2$  °C 洗涤 5 min 之后, 再用清水冲洗, 然后烘干, 作为皂洗 1 次。多次洗涤重复以上操作。

### 1.2.5 抗紫外性能测试

按 GB/T18830—2009《纺织品 防紫外线性能的评定》测试。

### 1.2.6 白度的测试

将试样叠成 8 层, 在 WS-SD d/o 色度/白度计上按 ISO 视亮度(白度) R457 测试, 每块试样在不同位置测 3 次, 取平均值。

### 1.2.7 断裂强度的测试

按 GB/T3923.1—1997《纺织品 织物拉伸性能 第 1 部分: 断裂强力和断裂伸长率的测定 条样法》测试, 每个试样径向测 3 块, 取平均值。

## 2 结果与分析

### 2.1 整理工艺的影响

采用 1.2.2 中的 3 种工艺对织物进行整理, 测得照射前后的色差见表 1。

表 1 整理工艺对自清洁效果的影响

整理方法	方法 1	方法 2	方法 3
$\Delta E$	14.784	14.837	17.811

从表 1 可以看出, 采用方法 3 即浸渍—焙烘—沸煮工艺, 整理织物的自清洁效果优于其他 2 种工艺。这可能是因为采用浸渍—焙烘—沸煮工艺整理的织物, 负载到织物上的纳米凝胶, 经沸水处理后变成光催化活性更好的锐钛矿晶体, 而经轧烘工艺或浸渍—焙烘工艺负载到织物上后纳米凝胶, 属于非晶型凝胶, 不能在织物表面产生结晶, 因此光催化性能相对较差, 自清洁效果相对不明显。

### 2.2 浸渍时间的影响

以浓度为 0.25 mol/L 的纳米 TiO<sub>2</sub> 溶胶作为整理

液, 将棉织物按浴比 1 : 20 浸渍不同的时间, 脱水后, 在 80 °C 预烘 5 min, 120 °C 焙烘 5 min。整理后织物上滴加相同量的模拟污物, 50 °C 烘干后, 用紫外灯照射 2 h, 测得的自清洁效果如图 1 所示。

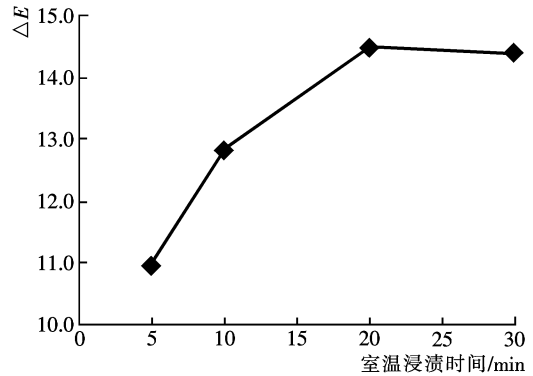


图 1 浸渍时间对自清洁效果的影响

从图 1 中可以看出, 随着浸渍时间的延长, 织物的自清洁效果逐渐变好, 但浸渍时间超过 20 min 后, 织物的自清洁效果变化不大, 而且浸渍时间太长, 酸性整理液对织物有损伤。所以, 浸渍时间以 20 min 为宜。

### 2.3 焙烘温度的影响

在浸渍时间为 20 min、其他条件不变的情况下, 改变焙烘温度, 测得的自清洁效果如图 2 所示。

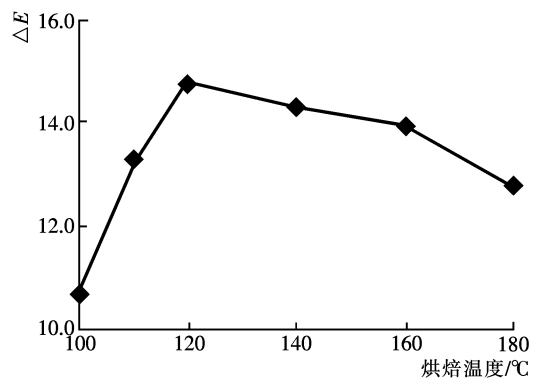


图 2 焙烘温度对自清洁效果的影响

由图 2 可知, 随着焙烘温度的升高, 织物的自清洁效果先增大后减小。这是因为随着温度的升高, 棉纤维中的羟基和 TiO<sub>2</sub> 溶胶中的羟基会发生脱水缩合反应, 形成具有网状结构的多元共价交联, 使得 TiO<sub>2</sub> 和棉纤维结合得更牢固。但焙烘温度太高, 棉织物会被氧化而泛黄, 手感变硬, 强力严重下降。故焙烘温度选择 120 °C。

### 2.4 焙烘时间的影响

在浸渍时间为 20 min、焙烘温度为 120 °C、其他条件不变的情况下, 改变焙烘时间, 测得的自清洁效果如

图3所示。

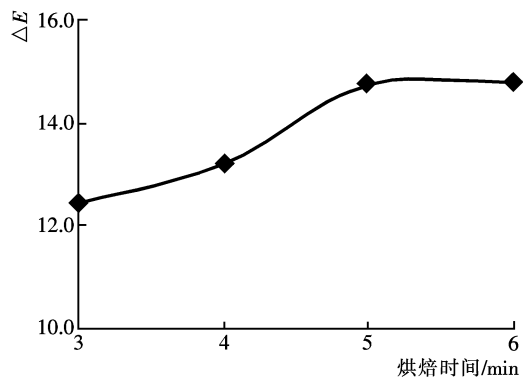


图3 烘焙时间对自清洁效果的影响

由图3可见,随着烘焙时间的延长,溶胶和棉纤维发生更充分的交联反应,自清洁效果提高,但烘焙时间过长,织物容易泛黄,且手感较差。

## 2.5 溶胶浓度的影响

在浸渍时间为20 min、焙烘温度为120 °C、焙烘时间5 min、其他条件不变的情况下,改变溶胶浓度,测得的自清洁效果如图4所示。

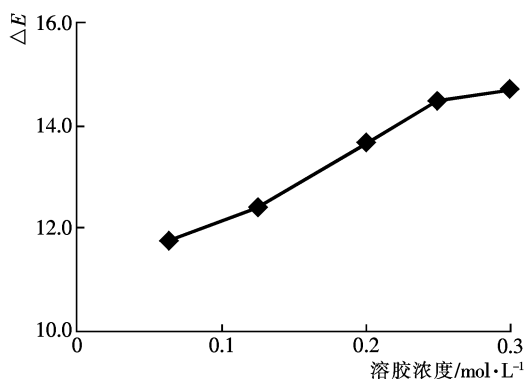


图4 浓度对自清洁效果的影响

由图4中可以看出,随着溶胶浓度的增大,更多的TiO<sub>2</sub>溶胶附着到纤维上,光催化效率增强,自清洁效果提高。但随着整理液浓度的升高,整理液的稳定性下降,织物的强力会受到很大损伤,手感变差。综合考虑,整理液浓度选择为0.25 mol/L。

## 2.6 沸水处理时间的影响

采用上述优化的整理工艺对织物进行整理,将整理后的织物沸煮不同的时间,测得的自清洁效果如图5所示。

由图5可以看出,随着水煮时间的延长,织物的自清洁效果逐渐增强,但超过60 min后,织物的自清洁效果下降。这是因为水煮能使负载在织物上的纳米凝胶,转化成催化能力更强的锐钛矿TiO<sub>2</sub>晶体,但长时

间的沸煮,会造成凝胶膜的破裂和脱落,膜的完整性遭到破坏,使光催化性能降低,自清洁效果变差<sup>[9]</sup>。

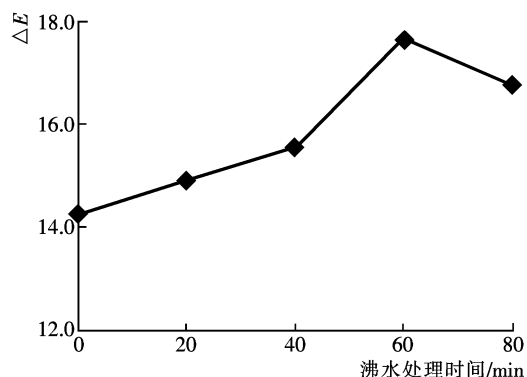


图5 沸水处理时间对自清洁效果的影响

## 2.7 掺杂溶胶的影响

采用不同组成的溶胶,在相同条件下对织物进行整理,测得自清洁性能如表2所示。

表2 掺杂溶胶对自清洁效果的影响

试样	空白样	未掺杂	掺0.1%Cu	掺5%Si
ΔE	7.252	14.670	14.862	17.214

由表2可知,掺Si后的复合溶胶自清洁性最好。这可能是由于掺入适量的Si,有利于溶胶中TiO<sub>2</sub>晶型的转变,形成混晶,晶粒变小,晶体的比表面积增大,提高了凝胶膜的光催化活性,从而使得织物的自清洁效果提高。掺Cu后的溶胶自清洁性能略有提高,可能是因为金属离子对电子的争夺,增大了TiO<sub>2</sub>表面光生电子e<sup>-</sup>和光生空穴h<sup>+</sup>的分离几率,从而使TiO<sub>2</sub>表面产生了更多的羟基自由基,提高了光催化活性。

## 2.8 整理织物的耐洗性

将用0.25 mol/L纳米TiO<sub>2</sub>溶胶整理的织物,按标准皂片2 g/L,浴比30:1,温度60±2 °C,洗涤5 min之后,用清水冲洗,然后烘干,作为皂洗1次,多次洗涤重复以上操作。测得洗涤不同次数后的自清洁性能如图6所示。

从图6可以得知,随着水洗次数的增加,织物的自清洁效果呈现下降的趋势,这可能是由于水洗次数增多后,负载在纤维表面的纳米TiO<sub>2</sub>从纤维表面脱离,破坏了织物表面凝胶膜的连续性,使得溶胶薄膜的光催化性能下降。

## 2.9 整理织物的其它性能

将浓度为0.25 mol/L的纳米TiO<sub>2</sub>溶胶整理在棉织物上,在同等条件下做1组空白样,测得织物的性能如表3所示。

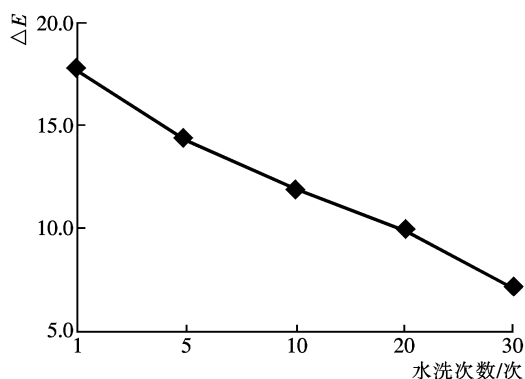


图6 水洗次数对自清洁效果的影响

表3 整理织物的其它性能

指 标	抗紫外性能			白度/%	断裂强 力/N	断裂伸长 率/%
	T(UVA)/%	T(UVB)/%	UPF			
空白样	10.51	7.91	11.38	81.03	453.04	9.71
整理样	6.46	2.11	30	69.78	397.21	7.02

从表3中可以看出,与空白样相比,经溶胶整理过的棉织物的抗紫外性能提高,白度、断裂强度和断裂伸长率下降。这是因为织物上的纳米 TiO<sub>2</sub>对紫外线进行吸收和散射,还有少量的反射,使织物的紫外线透过率变小<sup>[10]</sup>。而整理所用的溶胶显酸性,对织物有一定的水解作用,同时织物上的 TiO<sub>2</sub>颗粒在紫外光的作用下受到激发,产生强氧化活性的羟基自由基,棉纤维的大分子链遭到破坏,引起了化学键的断裂,因此织物白度、强力会下降。

### 3 结论

(1)棉织物纳米 TiO<sub>2</sub> 自清洁最佳整理工艺为:0.25 mol/L 纳米 TiO<sub>2</sub> 室温浸渍(浴比 1 : 20, 20 min)→预烘(80 °C, 5 min)→焙烘(120 °C, 6 min)→沸水处理

理 60 min→冷水洗→烘干。

(2)通过对溶胶的掺杂改性,可提高织物的自清洁效果。水洗次数越多,织物的自清洁效果越差。整理后的织物白度、断裂强度和断裂伸长率都下降。

### 参考文献:

- [1] 王玉光. 纳米二氧化钛光催化材料研究现状[J]. 无机盐工业, 2012, 44(3): 50-53.
- [2] 薛寒松, 李华基, 陈永盛. 纳米二氧化钛光催化性能的研究进展及应用前景[J]. 材料导报, 2007, 21(5A): 21-23.
- [3] 郑建勇, 钟明强, 冯 杰. 基于超亲水原理的自清洁表面的研究进展及产业化状况[J]. 材料导报, 2009, 23(14): 42-44.
- [4] 李 芮, 译. 自清洁纺织品开发进展[J]. 印染, 2009, 35(18): 55-56.
- [5] 胡海霞, 孟家光, 郝凤鸣. 纳米自清洁羊绒针织品的研究与开发[J]. 针织工业, 2009, (6): 54-56.
- [6] 何艳芬, 孟家光. 纳米自清洁整理技术在针织物上的应用[J]. 针织工业, 2005, (11): 43-45.
- [7] 许 梅, 王潮霞, 付少海, 等. Tm 掺杂 TiO<sub>2</sub> 负载棉织物的自清洁性能[J]. 印染, 2010, 36(2): 1-4.
- [8] Loghman Karimi, Mohammad Mirjalili, Mohammad Es-mail Yazdanshenas. Effect of nano TiO<sub>2</sub> on self-cleaning property of cross-linking cotton fabric with succinic acid under UV irradiation[J]. Photochemistry and Photobiology, 2010, 86: 1 030-1 037.
- [9] 汪 青. 溶胶-凝胶技术在纺织品多功能整理中的运用[D]. 上海: 东华大学, 2010.
- [10] 刘俊美, 郑 桦, 顾 欢. 纳米 TiO<sub>2</sub> 对棉织物抗紫外整理的研究[J]. 山东纺织科技, 2012, (3): 53-56.

## Self-cleaning Finishing of Cotton Fabric with Nano-TiO<sub>2</sub>

WANG Chun-mei, CAI Hong-qin, ZHANG Xiao-ling

(Xinglin college, Nantong University, Nantong 226019, China)

**Abstract:** Nano-TiO<sub>2</sub> sol was prepared with tetrabutyl titanate as precursor and used to self-cleaning finishing of cotton fabric. The influences of the dipping time, curing temperature, curing time, boiling time, soaping times and other factors on cotton fabric self-cleaning effects were studied. The results showed that the self-cleaning effects of the finished fabric were improved with the increase of immersion time, improved firstly and then decreased with the increase of curing temperature and boiling time. Long curing time was no benefit for the self-cleaning effect and led the strength and whiteness to damage. The self-cleaning effect of finished fabric with doped nano-TiO<sub>2</sub> sol could be improved.

**Key words:** nano-TiO<sub>2</sub>; sol; photocatalytic; self-cleaning