

# 光催化材料在织物上的应用

谢婉丽, 江期胜, 崔文权

(华北理工大学, 河北 唐山 063210)

**摘要:** 随着对功能性服装需求的增加,将纳米光催化材料整理到面料上并赋予其自清洁、抗菌、抗紫外线等功能特性成为功能性服装的热点。整理后织物的污渍能在光照下降解,有效地减少了衣物的洗涤次数,尤其适用于不能多次洗涤或洗涤要求较高的面料,兼具抗菌等功能特性也符合人们对功能性服装的多重需求。归纳了纳米光催化材料的分散方法、对织物进行预处理的手段和纳米材料负载到织物上的整理方法,总结了近年来国内外的研究进展并由此展望光催化自清洁面料行业的前景。

**关键词:** 纳米光催化材料; 织物; 分散; 预处理; 负载

**中图分类号:** TS101.33

**文献标识码:** A

**文章编号:** 1001-2044(2018)08-0001-07

## The application of photocatalytic materials on fabrics

XIE Wanli, JIANG Qisheng, CUI Wenquan

(North China University of Science and Technology, Tangshan 063210, China)

**Abstract:** With the increasing demand of functional clothes, it is popular to synthesize photocatalytic nanomaterials to shell fabric to make the latter have self-cleaning, antibacterial, ultraviolet protection and other functional characteristics. Such new fabric can degrade blot under illumination, and effectively reduce the times of washing clothes, so it is especially suitable for the shell fabric that cannot be washed for many times or has higher washing requirements. In addition, its antibacterial functional characteristics also can meet people's multiple requirements on functional clothes. The dispersion method of photocatalytic nanomaterials, the preprocessing means on fabric and the method how nanomaterials synthesized to fabric are concluded, and the research progress at home and abroad in recent years are summarized and the prospect of photocatalytic self-cleaning shell fabric industry is forecasted.

**Key words:** photocatalytic nanomaterials; fabric; dispersion; preprocessing; load

## 1 光催化面料的多功能机理

纳米光催化材料应用在织物上能使其具有自清洁、抗菌、抗紫外线等性能。其中纳米  $\text{TiO}_2$  因氧化能力强,化学性质稳定,可重复利用,对环境友好且具备优异的紫外线防护和光催化特性而成为常用材料<sup>[1]</sup>。纳米  $\text{TiO}_2$  在紫外光下能够产生氧化能力较强的自由基<sup>[2]</sup>,可使衣物表面的一些有机污渍彻底氧化并分解成  $\text{CO}_2$ 、 $\text{H}_2\text{O}$  等无机小分子,以此来达到自清洁的目的。这些自由基还会直接攻击细菌的细胞,使细胞内的蛋白质变性,脂类物质分解,以此来杀死病菌,达到抗菌的目的<sup>[3]</sup>。

同时纳米  $\text{TiO}_2$  能对紫外光进行吸收和散射,正是这些特性使其具备紫外线防护能力<sup>[4]</sup>。纳米  $\text{TiO}_2$  的粒径小于紫外光波长,被辐照时电子会以紫外光波的频率开始振动,变为向空间自由散射电磁波的二次波源,形成散射<sup>[5]</sup>;同时,价带上的电子跃迁到导带后留出空穴,因而使其具有吸收紫外光的功能<sup>[6]</sup>。

## 2 纳米 $\text{TiO}_2$ 在水基础液中的分散

由于纳米颗粒的纬度尺寸达到纳米量级,颗粒比

表面积大,在水基础液中具有较大的分界面,表面能高,纳米颗粒趋向自发聚集。与此同时,强烈的布朗运动也会加快颗粒团聚的进程,导致颗粒粒径增大,从而降低纳米颗粒的性能<sup>[7]</sup>。从内在因素上分析,纳米颗粒之所以易团聚,是因为其具有纳米作用能<sup>[8]</sup>。理论上纳米颗粒具有很高的活性是因其表面缺乏邻近相配位的原子<sup>[9]</sup>。

众所周知,硬团聚、软团聚是纳米颗粒的两种团聚方式。在化学键、颗粒间固相桥以及液相桥结合力等作用下的团聚是硬团聚,而在颗粒间的静电库伦力、范德华力等作用下的团聚则是软团聚<sup>[10]</sup>。因此要得到长时间均匀分散的纳米  $\text{TiO}_2$  分散体系,需要针对不同团聚的原理进行解团聚。

### 2.1 物理分散

#### 2.1.1 机械分散

机械分散是对材料进行猛烈地挤压、冲击等多重作用,削弱纳米颗粒间的作用能,引起一系列物理、化学性质的改变及其结构的变化从而达到分散效果<sup>[11]</sup>。同时还可以在研磨过程中加入分散剂,在表面形成分子膜从而起到空间位阻的作用,使相邻颗粒的距离变大,以免颗粒间形成化学键及架桥羟基<sup>[8]</sup>。球磨分

收稿日期: 2018-03-11

作者简介: 谢婉丽(1998—),女,本科在读,主要从事光催化材料的研究。

散、研磨分散、砂磨分散、机械高速搅拌分散等都是利用机械力进行分散的手段。优点是工艺简单,过程也容易控制,然而仅靠机械力分散对纳米颗粒作用不大,在不加入分散剂的情况下很容易再次团聚,甚至在球磨过程中球体及筒体会有些许破损产生杂质,影响到分散体系的纯度和性能,所以现今机械分散法已不太常用<sup>[12]</sup>。

### 2.1.2 超声波分散

颗粒间静电库伦力、范德华力能被超声波所产生的局部范围内的高温高压以及发出的强冲击波和微射流破坏,因此能使纳米颗粒均匀分散,避免发生团聚现象<sup>[9]</sup>。但应注意长时间使用超声波容易造成体系过热,反而增加颗粒的碰撞机率,造成团聚<sup>[11]</sup>。除了能较好分散纳米颗粒之外,超声波产生的残余应变和位变缺陷还能增强光催化材料的催化效果<sup>[13]</sup>。由于其简易性和优异的分散表现,超声波分散是如今最为常见的物理分散方法,大多与化学方法相结合来分散纳米颗粒,实现分散稳定性。

## 2.2 化学分散

化学分散是在分散体系中加入化学试剂,使其表面基团和试剂的反应基团进行反应,对纳米颗粒完成表面修饰或改性,改变其表面结构和性能,增大粒子间的排斥作用,提高颗粒分散的稳定性。

### 2.2.1 分散剂分散

在化学分散方法中,利用分散剂在水介质中实现分散稳定性的原理主要有:

(1) 静电稳定机制。纳米颗粒吸附带有相反电荷的离子,降低表面的 Zeta 电位绝对值,使其颗粒间的静电排斥作用增强。常用试剂有离子型表面活性剂及其无机电解质,包括硅酸钠、六偏磷酸钠等<sup>[14-16]</sup>。

(2) 空间位阻稳定机制。加入高分子化合物后,纳米颗粒的表面形成高分子膜,其长链在水中伸展,增加了颗粒间距,从而削弱颗粒间的吸附力,形成空间位阻。试剂一般为环状、分叉状或链状的高分子表面活性剂和非离子型聚合物类分散剂,例如木质素、聚乙烯醇缩丁醛等<sup>[14-16]</sup>。

(3) 静电位阻稳定机制。结合前两种机制共同进行分散,相比较而言静电位阻稳定机制可以获得最佳的分散作用。常用试剂有离子型聚合物类和无机聚合物,例如海藻酸盐、木质磺酸盐、聚甲基丙烯酸、聚甲基丙烯酸胺、聚乙烯乙二醇等<sup>[14-16]</sup>。

在实际应用中分散效果与很多因素有关,可以根据不同的因素探究实际的分散效果,例如分散剂的用量过大过小都可能引起絮凝,只有在合适的用量范围内分散剂才会发挥作用。甘莉等人<sup>[17]</sup>利用 CTAB 和 SDS 对纳米氧化铁进行分散,分析 EDS、UV-vis、FTIR 和 Zeta 电位表征数据,结果表明 SDS 对氧化铁的分散性最好。李哲等人<sup>[18]</sup>通过多重光散射法,比较不同的分散剂种类、pH、NaCl 质量浓度对分散体系的影响,得出较好的分散条件为  $\omega$ (六偏磷酸钠)=0.05%, pH=9~10 且不加电解质 NaCl。莫松平等人<sup>[19]</sup>分别用 SDBS、PVP 和 CTAB 两步法制备 3 种不同纳米流体,得出加入分散剂为 SDBS 且其与纳米 TiO<sub>2</sub> 的质量比为 0.3 时分散效果最佳。郝喜海等人<sup>[20]</sup>对纳米 TiO<sub>2</sub> 进行改性时分别用到三乙醇胺、SDS、PVP,再用沉降法表征改性后颗粒在水中的分散情况后得出三乙醇胺与 SDS 的混合物(质量比 2:1)为最佳分散剂。在质量分数为 30% 的表面活性剂总用量下,对分散液搅拌 15 min,超声时间 15 min,得到的纳米 TiO<sub>2</sub> 水分散体系的初始沉降时间为 2.5 h、完全沉降时间大于 120 h。王桂萍等人<sup>[21]</sup>利用硬脂酸、硬脂酸钠、SDS、SDBS 4 种分散剂改性纳米氧化镁,发现硬脂酸效果最好。在温度 75℃,硬脂酸用量 5.2%,时间 50 min 的处理条件下,得到改性后纳米 MgO 的活化指数为 95.8%,分散稳定性为 89.1%。

借物理分散和化学分散相结合的方法能降低颗粒表面能,增强润湿性以及纳米颗粒间的静电互斥和空间位阻排斥作用,从而更好地实现分散稳定化。王沛等人<sup>[22]</sup>加入分散剂 STH,在超声波处理下选择功率 650 W、时间 240 min 处理后得到的纳米金刚石分散体系稳定性较好,平均粒径能达到 167.4 nm。王海云<sup>[23]</sup>结合物理分散和化学分散的方法对纳米 Ag/TiO<sub>2</sub> 粉体材料进行分散,其中物理分散选择了超声波分散和机械搅拌,而化学分散特意研究了分散剂种类、用量和 pH 对分散效果的影响。结果表明,分散效果最好的处理工艺是在分散液 pH 为 7 时加入 0.075 g 的聚丙烯酸钠。伊庭娟<sup>[24]</sup>分析比较得出了分散纳米氧化锌最佳工艺是利用超声波辅助分散,在 pH=9 的弱碱性环境下加入质量浓度 1 g/L 的聚丙烯酸钠。

近年来为了提升纳米颗粒的分散效果,研究人员关注合成新型的分散剂和设计高效的分散机械,力图使分散技术更进一步。谢义鹏等人<sup>[25]</sup>在自由基聚合

原理指导下进行单体 DMAPS 和 TPEG 共聚合反应,最终得到分散剂 PDMAPS-co-TPEG,通过试验分析其对纳米 ZnO 的分散效果,结果表明相比于市售的同类型分散剂,合成的新型分散剂效果更好。

### 2.2.2 利用偶联剂分散

偶联剂不仅具有亲油的非极性基团,同时还具备亲水的极性基团。它的极性基团能和纳米 TiO<sub>2</sub> 的表面羟基反应,对其纳米颗粒表面产生包覆,起到吸附保护作用,甚至还能使面料纤维与纳米粒子产生共价化学键连接<sup>[26,29]</sup>。颗粒表面吸附水也能与偶联剂-OR 官能团形成氢键后,形成有机单分子层覆盖在纳米颗粒表面,起到空间位阻的作用,以提高颗粒在水中分散的稳定性<sup>[26]</sup>。

朱堂龙<sup>[27]</sup>利用顺丁烯二酸、KH-511 对复合溶胶进行改性,结果表明 KH-511 改性后溶胶在酸碱溶液中分散效果更好。刘春玲等人<sup>[28]</sup>在 SDBS、三乙醇胺、KH-151 和 KH-570 中筛选出最佳表面改性剂为 KH-151,得出处理温度 35℃、时间 50 min、硅烷偶联剂 3% 时分散效果最佳。章媛媛<sup>[29]</sup>分别用 NTC401、KH560、KH550 以相对粉体质量 5% 的用量对纳米 ZnO 改性后,再将 6 种分散剂分别对改性后的纳米 ZnO 进行分散,发现经过 NTC401 改性后的纳米 ZnO 活化指数最高且改性效果最好。结果表明,在 1.0 g 的纳米 ZnO 粉体中加入 1.2 g 低聚丙烯酸钠,搅拌 10 min,以 3 500 r/min 的转速剪切 30 min,超声波作用时间 5 min 为最佳分散工艺。

## 3 光催化面料预处理的方法

在整理步骤之前,可以先对织物进行预处理,在清洗表面杂质的同时刻蚀活化织物表面,增加可与纳米颗粒表面羟基所结合的功能基团,从而增强织物和纳米 TiO<sub>2</sub> 的结合牢度。与分散过程类似,对织物的表面处理可分为物理方法和化学方法,前者包括超声波、低温等离子辐照、紫外辐照等,后者则多利用交联剂或酸碱溶液进行预处理。

### 3.1 超声波处理

超声波的空化作用不仅能防止杂质吸附在面料纤维上,还能对纤维进行刻蚀从而增强面料的亲水性,同时声空化作用会形成局部高温高压环境,致使纤维表面产生大量自由基<sup>[13,30-31]</sup>。这些自由基能与纳米 TiO<sub>2</sub> 形成新的化学键,而微气泡引起的强对流还可以将纳米颗粒推入面料和纤维的内部和空隙中,这些综

合作用增大了纳米 TiO<sub>2</sub> 与纤维的结合度,提高了光催化效率<sup>[30-31]</sup>。超声波整理流程简单,制备出的纳米材料粒径更小,整理后的面料耐久性更强,而这种预处理也对面料的机械性能有所影响。杨陈<sup>[32]</sup>分析发现,超声波预处理对镀银棉织物的吸附性能和电磁屏蔽性能随着处理时间增加而增强,而服用性能却有所降低。

### 3.2 等离子体处理

采用等离子体预处理棉织物可达到接枝改性、刻蚀活化等效果,在活化织物表面的同时促进织物与整理剂的交联效果。处理后纤维表面产生 C=O、-COOH、-COH、CH<sub>2</sub>-OH、-O-C=O 等基团,这些基团能与纳米颗粒中的(O<sub>2</sub>\*、·O)产生化学反应,从而提升织物耐洗性能<sup>[27,33]</sup>。朱堂龙<sup>[27]</sup>使用等离子体预处理棉织物,改性后的 ZnO/TiO<sub>2</sub> 溶胶通过浸轧-烘干-汽蒸工艺整理在棉织物上,和一般的整理工艺比较,由等离子体预处理过的自清洁织物具备一定的拒水性,耐久性能优良,经历 10 次标准皂洗后,织物仍有较好的光催化性能。王黎明<sup>[34]</sup>分别在不同的气体环境中用等离子体预处理棉织物,结论为空气环境下等离子体预处理后的棉织物相比于在真空或惰性气体环境下处理后的棉织物的结合牢度要好,且在经历 10 次洗涤之后,亚甲基蓝溶液的降解率仍能超过 80.0%。

### 3.3 化学处理

织物经交联剂预处理后产生的表面自由羧基电离后会带负电荷,它能与带有正电荷的纳米 TiO<sub>2</sub> 产生静电力,增加光催化织物的负载量。目前也有使用碱溶液或者酸溶液预处理的研究成果,原理各有不同。江会超<sup>[33]</sup>发现,相较于直接经过溶胶整理后的织物,经过离子交联预处理后再由纳米溶胶处理的 Tencel 织物在自清洁、紫外线防护和亲水性能方面更强;CHTAC 的最佳浓度为 20 g/L, BTCA 的最佳质量浓度为 60 g/L,然而织物经过等离子体和离子交联的双重预处理后自清洁效果却不如仅由离子交联预处理的强。徐章婕<sup>[35]</sup>发现,羊毛织物利用多元羧酸的交联作用进行预处理后,增强了对纳米 TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> 的静电力,显著提高了自清洁性能,经过分析得出最佳多元羧酸质量浓度为 60 g/L;在相同条件下,织物经 BTCA 整理后自清洁和紫外线防护性能比由 CA 整理后更好。Khajavi R 等人<sup>[36]</sup>研究二羧酸链长对有纳米 TiO<sub>2</sub> 附着的棉织物自洁性和耐洗性能的影响,用 3 种二羧酸(草酸、丁二酸和己二酸)处理棉织物样品,然后浸渍

在一定浓度的  $\text{TiO}_2\text{NPs}$  溶液中。结果表明,该试验中使用的所有二羧酸都能使吸附到棉织物样品上  $\text{TiO}_2\text{NPs}$  的量增多并且增强了棉织物对洗涤的耐久性。此外,经己二酸处理后,棉织物耐久性更好,经草酸处理后自洁性更好。

## 4 纳米光催化材料负载到织物面料上的整理方法

### 4.1 原纤维加工法

原纤维加工法又名抗菌纤维纺织加工法,是将纳米光催化材料以一定比例负载到纺织纤维中再纺丝<sup>[37]</sup>。除了可以通过化学方法对纤维中的高分子结构进行接枝或共混改性,还可以将纳米材料以物理方式渗入其内部<sup>[38]</sup>。在实际生产过程中应用共混改性的方法较多,共混改性是在纺丝时将纳米材料混入聚合物之后再纺丝,在高聚物聚合过程中、结束时或在其熔融喷丝之前都可以将其混入。若是在化学纤维湿法纺丝时,也可以选择将纳米材料混入原液中<sup>[38]</sup>。这种方法的优点在于利用原纤维加工法制备出的自清洁织物耐洗涤且自洁性能持久,溶出量少,使用安全;缺点是由于在纤维聚合物熔体中纳米粒子分散情况不太乐观,所以纳米级的喷丝头极易堵塞而成纤维断头,同时天然纤维并不适用于这种方法进行整理<sup>[39]</sup>。

### 4.2 浸轧法

浸轧法是指织物先进行预处理,然后在工作液中浸透,再保持一定的轧余率用轧车处理后进行高温热处理<sup>[39]</sup>,如今纳米材料常采用这种方法整理到织物上。虽然通过浸轧烘干等一系列步骤之后纳米助剂与织物纤维表面具有了比较好的结合度,但由于纳米助剂大部分还只是覆盖于织物纤维的表面,只有少部分混入到织物纤维的内部,因此通过这种方法得到的面料耐洗性较差。除此之外,浸轧法的上液率比较高,织物受强酸腐蚀的程度也较高,这导致了织物的顶破强力较原织物大幅降低<sup>[40]</sup>。Shabani A 等人<sup>[41]</sup>采用浸轧-干燥法制备出由纳米  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$  (10:10) 覆盖的多功能棉织物,不仅表现出近似零矫顽力的超顺磁行为还具有一定的光催化性能,其  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$  纳米复合材料的光催化活性通过在紫外光照射下监测酸性黑、酸性褐色和刚果红在水溶液中的降解来评估,发现偶氮染料在 60 min 内降解率约 90%~95%。叶凤英<sup>[42]</sup>为了将纳米  $\text{TiO}_2$  溶胶整理到棉织物上采用了三

种不同的热处理方式(浸轧-预烘-气蒸、浸轧-预烘-焙烘、浸轧-预烘-水热),分析得出棉织物经过浸轧-预烘-气蒸工艺后其表面纳米  $\text{TiO}_2$  分散均匀,结晶强度明显高于另外两种方法,而且与织物结合牢度较好。Sundaresan K 等人<sup>[43]</sup>以异丙醇钛作为前体,用水和乙醇通过溶胶-凝胶技术合成纳米溶胶,采用浸轧-干燥法将其整理到棉织物上,发现当水作为介质时合成出的纳米  $\text{TiO}_2$  颗粒比使用乙醇制备的颗粒粒径更小。同时分别评估了第 5、10、15、20 次洗涤时棉织物的耐洗程度,记录了每个阶段细菌的减少百分比,结果显示细菌减少百分比随着洗涤次数的增加而降低。

### 4.3 溶胶-凝胶法

金属醇盐或半金属醇盐作为前驱物,经水解或醇解反应后得到的生成物容易在缩聚过程中形成溶胶,随着溶剂蒸发形成三维网络状结构的凝胶,可通过浸轧烘焙法将其整理到面料上<sup>[44]</sup>。它的优点在于工艺简单,制备出的颗粒尺寸小,纯度高,同时能较好控制面料表面的粗糙度进而制备成超疏水表面,提高织物自清洁效果<sup>[45]</sup>。然而一般制备具有光催化活性的纳米  $\text{TiO}_2$  需要高温煅烧,因此将溶胶整理到面料再进一步反应生成  $\text{TiO}_2$  的过程需要高温烘焙,这样会对面料造成直接损害,也会导致纳米颗粒团聚,影响光催化效果。同时因为纳米  $\text{TiO}_2$  与棉纤维结合形成化学键的作用力微弱,因此多次洗涤后纳米  $\text{TiO}_2$  极易脱落,光催化效率大大降低。考虑到溶胶-凝胶法的局限性,学者探寻出低温制备溶胶的途径,并试图提高纳米颗粒与纤维的结合程度。叶凤英<sup>[42]</sup>利用改进的溶胶-凝胶法低温制备出纳米  $\text{TiO}_2$  溶胶,同时采用低温等离子体技术对面料进行活化、刻蚀,制备出的面料经皂洗 10 次后降解率仍能达到 80%。徐敏<sup>[46]</sup>将不同浓度的偶联剂 KH-550 加入制备好的  $\text{TiO}_2$  溶胶中,比较得出浓度为 0.2 mol/L 时面料有优良的紫外线防护性能和耐久性。刘金云<sup>[47]</sup>用柠檬酸对棉织物进行改性,再将 TEOS 溶胶整理到棉织物上,发现柠檬酸用量越大织物的自由羧基越多,其中一部分的自由羧基与二氧化硅膜的羟基结合,织物耐久性更好;而用交联剂柠檬酸提高柠檬酸-水玻璃溶胶与棉织物之间的结合牢度,也能得到相同的结论。

### 4.4 超声波整理

利用超声波整理时, $\text{Ti-OH}$  和  $\text{Ti-OR}$  会缩合聚合形成纳米  $\text{TiO}_2$ ,同时在声穴作用下纳米  $\text{TiO}_2$  能在负载

的面料表面快速结晶<sup>[31]</sup>。因此有些学者利用超声波原位合成 TiO<sub>2</sub>, 整理后织物表现出较好的耐久性。李婉迪<sup>[13]</sup>利用超声原位法将 TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>/GO 三元复合涂层负载到面料上, 整理后的织物在 12 h 可见光下降解龙胆紫染料, 降解率达到 92%, 在水洗 30 次后仍能降解 91.5%, 表现出优良的光催化和耐久性能。戈晶晶等人<sup>[48]</sup>比较在不同时间下采用超声波辅助原位合成纳米 ZnO 的 UPF 值, 发现处理时间为 30 min 最为合适。周顺利<sup>[49]</sup>先利用紫外辐照对 PA6 面料进行预处理, 再用超声波将纳米 TiO<sub>2</sub> 负载到面料表面, 制备出的面料具备优良的光催化性能。Behzadnia A 等人<sup>[50]</sup>使用原位超声波合成法在酸性溶液中水解异丙醇钛或丁醇钛来制备纳米 TiO<sub>2</sub> 并整理到羊毛织物上。他们以异丙醇钛或丁醇钛作为前体, 同时引入更多的乙醇改善了 TiO<sub>2</sub> 在羊毛织物表面的吸附状况, 增强了光催化活性。Sadr F A 等人<sup>[51]</sup>以钛酸四异丙酯(TTIP)为前驱体, 在低温下超声波合成 TiO<sub>2</sub> 并将纳米粒子负载到棉织物上。结果证实, 锐钛矿 TiO<sub>2</sub> 纳米颗粒能在 75℃ 低温下形成 3~6 nm 的晶体大小并负载在棉织物上, 处理后的棉织物具备良好的自清洁和 UV 保护性能, 甚至在经过 25 次洗涤之后仍然保持优异的 UV 防护等级, 表现出优异的耐久性。

#### 4.5 借助交联剂整理

交联剂具备多个活性基团且有长分子链, 而这些交联基团可与纺织纤维的 -OH、-CONH<sub>2</sub>、-NH- 等基团结合, 同时交联剂能自身交联在织物上形成大分子网状膜, 增加纳米材料与织物的作用力<sup>[52]</sup>, 可在分散液中添加交联剂后采用上述方法负载到织物上。章媛媛<sup>[29]</sup>在制备拒水拒油面料的同时将纳米 TiO<sub>2</sub> 整理到织物上, 比较了不同交联剂对整理后织物的自清洁效果和耐久性, 分析得出 50% 的 JXC-1 氨基硅酮和 50% 的 XR-100 复合交联剂为最佳交联剂, 干洗 1 000 次后仍有较好的自清洁性能。蒲宗耀等人<sup>[52]</sup>将苯胺类阳离子化合物、无甲醛长链交联剂和长链有机硅改性季铵化合物分别添加在阳离子复合纳米乳液中, 再利用浸轧法和高温整理法将复合纳米乳液负载到织物上。这些额外添加的试剂使纳米粉体在水溶液中分散程度更好, 增强了纳米粉体与织物的牢固度以及抗菌能力, 还能使织物手感更好。马凯凯等人<sup>[53]</sup>用丁烷四羧酸(BTCA)将两种基于氰尿酸的卤胺抗菌剂前驱体成功地交联到棉织物上, 再利用次氯酸钠简单地氯化

后得到抗菌性能良好的棉织物, 这种棉织物在 5~10 min 可将金黄色葡萄球菌以及大肠杆菌全部杀死, 展示出了优异的抗菌性能。Nazari A 等人<sup>[54]</sup>使用聚硅氧烷(PS)作为交联剂将纳米 TiO<sub>2</sub> 负载到涤纶织物上, 发现整理后的织物具备持久的紫外线防护性能。结果表明, PS 不仅可以增强织物抗紫外线性能, 而且能够改善其他物理性能, 如抗张强度、柔软度、亲水性以及耐洗牢度。Montazer M 等人<sup>[55]</sup>在紫外辐射和超声波作用下合成 TiO<sub>2</sub>/Ag 纳米复合材料, 用 CA 作交联剂使纳米颗粒能稳定负载到羊毛织物表面。他们将织物浸入含有 TiO<sub>2</sub>/Ag 纳米复合材料、CA 和 SHP 的整理浴中保持 30 min, 将样品取出并在 110℃ 的烘箱中干燥 5 min, 然后在 160℃ 下固化 4 min。SEM 图像和 EDS 光谱显示, 在成品羊毛样品的表面上存在一层均匀的 TiO<sub>2</sub>/Ag 纳米复合材料。在另一篇文献中, Montazer M 等人<sup>[56]</sup>通过单浴法将胶体纳米银施加到棉织物的表面上并使用 BTCA 交联剂使其稳定化, 整理后的棉织物具备较好的抗菌性和抗皱性, 观察成品样品的颜色变化可知, 处理前后棉织物没有明显差异。

#### 4.6 层层自组合法

层层自组合法是借助静电相互作用和氢键相互作用控制薄膜的厚度和表面化学性质, 以此来构筑具有可控化学成分和微纳米级别立体结构的方法。它的原理是两种具有相互吸引作用的物质通过交替反复浸泡, 而后沉积于基质的表面。有序性的多层膜沉淀是通过将基质交替浸泡于阴、阳离子溶液之中实现的, 每一次浸泡都能实现基质表面电荷的反转, 每一层沉淀之后都需要用去离子水对基质进行洗涤, 然后在空气或者氮气的条件下进行干燥<sup>[57]</sup>。由于这种方法损耗低, 环境友好, 而且可以在纳米尺度范围内构筑有序的纳米结构薄膜而受到广泛的关注。Wang Y 等人<sup>[58]</sup>利用逐层自组合法(LBL)在棉织物上构建了简单再生的 TiO<sub>2</sub>/海藻酸钾-CNTs 光催化剂涂层, 其中具备 7BL 的棉织物具有最高的光催化活性, 甲醛降解速率常数为 1.676 h<sup>-1</sup>, 50 min 内降解率达 92.7%。结果表明, 在棉织物上构建的复合涂层对气体和液体污染物表现出优异的催化性能, 还能实现光催化剂的回收。

## 5 结 语

本文列举的方法可在不影响面料本身使用性能的前提下, 尽可能地提高光催化效率。而光催化面料的自清洁效率是多种因素共同影响的, 除了光催化材料

本身的催化效率之外,还涉及到光催化材料在整理液中的分散程度及其与面料的结合牢度。分散程度越好说明负载到面料上的纳米材料粒径也会越小,更有利于提高面料的光催化效率;纳米材料与面料结合牢度越强,洗涤多次后仍保持高效的光催化效率,则说明面料的耐久性强,可重复利用,符合功能性面料的基本服用要求。虽然大部分光催化体系的降解效率有一定的提高,但仍需很长时间才能完成反应;在光催化材料与面料之间的结合牢度问题上仍存在局限;某些制备方法也不够成熟,不足以在工业上推广;而且面料本身的服用性能会受到一定影响。如何解决这些问题,完善制备方法,还需要更深层次地进行研究探索。

#### 参考文献:

- [1] 夏存杰.纳米 TiO<sub>2</sub> 光催化材料的制备[D].大连:大连理工大学,2006.
- [2] 张静.二氧化钛光催化降解反应中的协同效应[D].南京:东南大学,2004.
- [3] 李朝晖.二氧化钛光催化技术在纺织上的应用[J].纺织科技进展,2013(2):4-7.
- [4] 张丽,杨俊玲,陈雷,等.纳米二氧化钛的制备及在棉织物抗紫外整理中的应用[J].印染助剂,2007(6):37-40,43.
- [5] 张朋,郭建生.纳米 TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> 复合氧化物的制备及其性能研究[J].上海纺织科技,2015,43(12):31-35.
- [6] 卢红蓉.纳米 TiO<sub>2</sub> 的制备、表面改性及其紫外屏蔽性研究[D].苏州:苏州大学,2010.
- [7] 李璇,张敏,李秋叶,等.二氧化钛表面处理研究进展[J].化学研究,2017,28(5):537-547.
- [8] 袁文俊,周勇敏.纳米颗粒团聚的原因及解决措施[J].材料导报,2008,22(3):59-61.
- [9] 李群,陈水林,姜万超.纳米氧化锌的制备与纳米功能纺织品的开发(上)[J].染整技术,2003(4):5-8.
- [10] 刘中常.纳米材料中纳米颗粒团聚的原因及解决方法[J].价值工程,2017,36(13):157-158.
- [11] 贾晓林,谭伟.纳米粉体分散技术发展概况[J].非金属矿,2003(4):1-3,21.
- [12] 姚远,陈颖,陆振能,等.纳米流体制备技术与组成结构的研究进展[J].流体机械,2016,44(11):41-48.
- [13] 李婉迪.纳米 TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>/氧化石墨烯复合涂层涂棉织物的制备及性能研究[D].上海:东华大学,2016.
- [14] 莫子勇,吴张永,王嫫,等.纳米颗粒在水基础液中团聚机理及控制[J].材料导报,2014,28(1):53-55.
- [15] 李玲.表面活性剂与纳米技术[M].北京:化学工业出版社,2004.
- [16] 高濂,孙静,刘阳桥.纳米粉体的分散及表面改性[M].北京:化学工业出版社,2003.
- [17] 甘莉,曹丹,金晓英,等.离子型表面活性剂改性绿色合成单分散纳米氧化铁的制备及其吸附磷的性能[J].环境科学学报,2015,35(8):2442-2449.
- [18] 李哲,康万利,吴海荣,等.利用多重光散射法研究纳米 TiO<sub>2</sub> 水分散体系稳定性[J].日用化学工业,2016,46(7):409-413.
- [19] 莫松平,陈颖,李兴,等.表面活性剂对二氧化钛纳米流体分散性的影响[J].材料导报,2013,27(12):43-46.
- [20] 郝喜海,李慧敏,李菲,等.纳米二氧化钛的表面改性研究[J].无机盐工业,2012,44(1):30-32,42.
- [21] 王桂萍,徐哲.纳米氧化镁的表面改性研究[J].沈阳理工大学学报,2017,36(4):49-53.
- [22] 王沛,朱峰,王志强.超声波以及分散剂对纳米金刚石在水性介质中分散行为的影响[J].金刚石与磨料磨具工程,2015,35(2):46-50.
- [23] 王海云.纳米载银二氧化钛整理棉织物的工艺及其抗菌性能研究[D].苏州:苏州大学,2009.
- [24] 伊庭娟.纳米氧化锌在染整加工中的应用研究[D].苏州:苏州大学,2014.
- [25] 谢义鹏,王斌,梁彩珍,等.梳形高分子分散剂的制备及其对纳米氧化锌的分散性能[J].新型建筑材料,2015,42(3):22-25,37.
- [26] 王浩,林红,黄晨,等.纳米 ZnO 分散液的制备及其在棉织物上的应用[J].纺织学报,2006(9):40-42,46.
- [27] 朱堂龙.改性纳米 TiO<sub>2</sub> 复合物的制备及对纺织品耐久性功能整理的研究[D].上海:上海工程技术大学,2016.
- [28] 刘春玲,严芬英,赵春英.硅烷偶联剂对纳米 TiO<sub>2</sub> 表面改性研究[J].电镀与精饰,2014,36(6):29-31.
- [29] 章媛媛.防污自洁织物的研制及拒水拒油耐久性的研究[D].西安:西安工程大学,2011.
- [30] 陈镇,易兵,汪南方,等.超声波在棉织物前处理中的研究应用[J].轻工科技,2016,32(2):82-83.
- [31] 程浩南,何源.超声波加工技术在纺织印染中的研究新进展[J].染整技术,2016,38(8):1-6.
- [32] 杨陈.超声波处理时间对镀银棉织物性能影响[J/OL].现代纺织技术:1-4[2018-02-04].http://kns.cnki.net/kcms/detail/33.1249.TS.20180128.2123.010.html.
- [33] 江会超.Tencel 织物自清洁整理功效的研究[D].上海:东华大学,2016.
- [34] 王黎明.高分散纳米 TiO<sub>2</sub> 的低温制备、生长控制及在棉制品上的应用[D].上海:东华大学,2014.
- [35] 徐章婕.羊毛织物自清洁整理功效的研究[D].上海:东华大学,2015.
- [36] KHAJAVI R, BERENDJCHI A. Effect of dicarboxylic acid chain length on the self-cleaning property of nano-TiO<sub>2</sub>-coated cotton fabrics[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2014, 6(21):18795-18799.
- [37] 何秀玲,郭腊梅.纳米载银无机抗菌剂及其在纺织品上的应用[J].上海纺织科技,2003(3):54-55.
- [38] 杨华.无机抗菌剂在纺织品上的应用[J].精细化工原料及中间体,2008(2):36-37.
- [39] 刘瑞华,董永春.纳米复合染整助剂[J].针织工业,2004(3):103-107.

- [40] 郝习波.光催化型单向导湿纺织品制备研究[D].天津:天津工业大学,2016.
- [41] SHABANI A, NABIYOUNI G, SAFFARI J, et al. Photo-catalyst  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$  nanocomposites; Green synthesis and investigation of magnetic nanoparticles coated on cotton[J]. Journal of Materials Science; Materials in Electronics, 2016, 27(8):8661-8669.
- [42] 叶凤英.纳米  $\text{TiO}_2$  及其复合水溶胶的制备及在纺织品功能整理中的应用研究[D].上海:上海工程技术大学,2014.
- [43] SUNDARESAN K, SIVAKUMAR A, VIGNESWARAN C, et al. Influence of nano titanium dioxide finish, prepared by sol-gel technique, on the ultraviolet protection, antimicrobial, and self-cleaning characteristics of cotton fabrics[J]. Journal of Industrial Textiles, 2012, 41(3):259-277.
- [44] 孙晓竹.溶胶-凝胶法在织物功能整理中的应用研究[D].上海:东华大学,2015.
- [45] 张焯. $\text{TiO}_2$  纳米粒子的制备及其在织物上的应用[D].合肥:安徽大学,2011.
- [46] 徐敏. $\text{TiO}_2$  及锌掺杂改性溶胶制备及织物抗紫外整理[D].大连:大连工业大学,2015.
- [47] 刘金云.以柠檬酸为交联剂的溶胶-凝胶法超拒水整理耐久性研究[D].上海:东华大学,2011.
- [48] 戈晶晶,徐壁,蔡再生.超声波辅助防紫外线功能纺织品的研究[J].棉纺织技术,2013,41(5):20-23.
- [49] 周顺利,王峰,熊祖江,等.基于纳米二氧化钛的光催化自清洁面料研究进展[J].高分子通报,2017(4):9-18.
- [50] BEHZADNIA A, MONTAZER M, RASHIDI A, et al. Sonosynthesis of nano  $\text{TiO}_2$  on wool using titanium isopropoxide or butoxide in acidic media producing multifunctional fabric[J]. Ultrasonics Sonochemistry, 2014, 21(5):1815-1826.
- [51] SADR F A, MONTAZER M. In situ sonosynthesis of nano  $\text{TiO}_2$  on cotton fabric[J]. Ultrasonics Sonochemistry, 2014, 21(2):681-691.
- [52] 蒲宗耀,陈松,黄玉华,等.阳离子复合纳米乳液及其多功能织物整理技术的研究[J].纺织科技进展,2008(2):20-23.
- [53] 马凯凯.基于氰尿酸的卤胺抗菌剂前驱体的合成及应用:全国卫生产业企业管理协会抗菌产业分会.第九届中国抗菌产业发展大会论文集[C].北京:中国经济出版社,2013.
- [54] NAZARI A, MONTAZER M, MIRJALILI M, et al. Polyester with durable UV protection properties through using nano  $\text{TiO}_2$  and polysiloxane softener optimized by RSM[J]. Journal of The Textile Institute, 2013, 104(5):511-520.
- [55] MONTAZER M, BEHZADNIA A, MOGHADAM M B. Superior self-cleaning features on wool fabric using  $\text{TiO}_2/\text{Ag}$  nanocomposite optimized by response surface methodology[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2012, 125(2):.
- [56] MONTAZER M, ALIMOHAMMADI F, SHAMEI A, et al. Durable antibacterial and cross-linking cotton with colloidal silver nanoparticles and butane tetracarboxylic acid without yellowing[J]. Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, 2012(89):196-202.
- [57] 潘海峰.棉织物和软质聚氨酯泡沫的层层自组装阻隔涂层的设计及其性能研究[D].合肥:中国科学技术大学,2015.
- [58] WANG Y, DING X, CHEN X, et al. Layer-by-layer self-assembly photocatalytic nanocoating on cotton fabrics as easily recycled photocatalyst for degrading gas and liquid pollutants[J]. Cellulose, 2017, 24(10):4569-4580.

## 《上海纺织科技》征稿启事

《上海纺织科技》创刊于1973年,是由上海市纺织科学研究院有限公司主办的综合性纺织技术类期刊,国内外公开发刊,已连续七届(1992、1996、2000、2004、2008、2011、2014年)被评为全国中文核心期刊,2013年中国科技核心期刊,2015年RCCSE中国核心学术期刊。现将本刊来稿要求公示如下:

(1) 内容翔实,数据精确,层次清楚,论点鲜明,行文规范流畅,以5000字以内为宜。作者可通过在线投稿系统 <http://sfkx.cbpt.cnki.net> 或 <http://tg.cntexcloud.com> 投稿,两者选其一即可。作者需先注册、登录后,方可投稿。

(2) 标题、作者名、摘要(100~200字,包括目的、方法、结果、结论)、关键词和所在单位全称,均要求中英文对照,并提供第一作者简介(包括姓名、性别、出生年份、籍贯、职称或职务、从事的研究工作或研究方向)以及详细的通信地址和有效联络方式。基金项目应注明项目名称及编号。

(3) 稿件中应尽量避免繁杂的数学理论公式推导。

(4) 参考文献应根据GB/T 7714—2015《信息与文献 参考文献著录规则》的要求详细列出作者名、题名、书/刊名、出版年份、卷期号、起止页码,图书应有出版者及出版地,报纸、网页还应注明年月日、版次、网址。

稿件录用与否一般在一个月内答复。