

Synthesis of Inorganic Nanoparticles in Textile Materials

Qing Tian, Weiguo Dong

School of Textile, Tianjin Polytechnic University, Tianjin, China, 300160

Email: tianqing2610@126.com, b-dongweiguo@tjpu.edu.cn

Abstract: With the enhancement of health awareness on clothing beauty, comfort, people take a higher requirement on its health care functions. So the function of anti-bacterial and anti-ultraviolet textiles is paid much more attention now. We can get nano-ZnO through the solid, liquid, sol-gel method and other methods on cotton fiber surface, which attach fabric a UV resistance and antibacterial properties. A photograph of nano-ZnO can be clear seen on the cotton fiber surface and in the lumen by use using SEM. It's a hot topic currently in textile chemical industry that using inorganic nano-material to modify textiles with special features.

Keywords: inorganic nano-material; surface modification; In-situ synthesis

无机纳米粒子在纺织材料上的合成

田 庆, 董卫国

天津工业大学, 纺织学院, 300160

Email: tianqing2610@126.com, dongweiguo@tjpu.edu.cn

摘 要: 随着人们健康环保意识的不断加强, 在注重服装美观、舒适性的同时, 对其卫生保健功能提出了更高的要求, 因此具有抗菌功能以及抗紫外线功能的纺织品越来越受到人们的青睐, 通过固相法、液相法、溶胶—凝胶法等方法在棉纤维表面生成纳米氧化锌, 使其具有抗紫外线性能和抗菌性能, 利用 SEM 电镜扫描, 可以清晰的看到纳米氧化锌在棉纤维表面和棉纤维内孔中的原位生长。利用无机纳米材料对纺织品进行改性, 使纺织品具有特殊功能是当前纺织化学行业的热门课题。

关键词: 无机纳米材料; 表面改性; 原位合成

1. 引言

纳米技术是近年来新崛起的一门高新技术, 在诸多领域正在取得越来越广泛的应用。作为现代高新技术研究的热点之一, 纳米材料具有独特的体积效应、表面效应、量子尺寸效应等特殊性能。将无机纳米材料分散固定在纺织品上, 改善织物功能, 如抗紫外线和红外线、抗老化、高强耐磨、抗静电、导电、抗菌等方面, 都有着较大的开发价值和发展前途^[1]。尤其是如何将纳米无机材料植入到织物上使其获得所需的性能并使性能持久, 是世界各国材料学和纺织业的专家一直在努力和关注的热点。

2. 纳米材料的性质

纳米(nanometer)是一种度量单位, 1nm 为百万分之一毫米, 一个原子约为 0.2~0.3nm。纳米技术就是在 100nm 以下尺度空间, 研究电子、原子和分子运动规律

和特性的崭新高科技学科。纳米微粒的特殊结构, 使得其具有小尺寸效应、表面效应、量子尺寸效应、宏观量子隧道效应、化学反应性、催化特性、光学性质等, 并且纳米材料还有常规材料所不具有的硬度高、可塑性强、高比热、热膨胀、高导电率等物理和化学特性^[2]。

3. 纳米材料研究进展

从90年代起, 纳米技术得到迅速发展, 基于纳米微粒具有许多奇特的性质, 将具有特殊功能的纳米微粒与纺织原料进行结合, 制造纺织新材料以改善织物功能, 并有着较大的发展前途。

3.1 纳米材料制备方法

近年来通过向合成纤维聚合物中添加纳米级无机材料粉末, 经纺丝获得具有特殊功能的纤维, 已成为制造功能纤维的主要方法^[3]。现在使用的有氧化锌(ZnO)、三氧化二铝(Al₂O₃)、二氧化硅(SiO₂)等, 粒

度微细化到30~100nm,即为纳米级材料。纳米材料的制备大体有两种方法:一种是共混纺丝法,即在化纤聚合、熔融阶段或纺丝阶段加入功能性纳米材料粉体,以使生产出的化学纤维具有某些特殊的功能。另一种是后整理法,有浸压法和涂层法,但都要解决纳米材料的团聚问题。纳米微粒的制备方法主要包括沉淀法、水解法、喷雾法、水热法、乳液法、溶胶-凝胶法等,尽管沉淀法制备技术应用已取得了一定的进展,并且部分纳米材料诸如纳米碳酸钙、硅基氧化物等早已产业化,但同时存在纳米粉体的易团聚、粒径大小不均匀、纯度低以及性能不稳定等问题。纳米材料的制备是单独进行的,然后将纳米粒子分散到纺丝液中利用共混纺丝制备化学纤维,或者将纳米材料粒子分散到整理剂中,通过浸轧法和纳米涂层法附着到纤维制品上,也可以采用植入法将纳米材料植入到纤维中去。

对纳米微粒表面进行修饰,其中有物理修饰和化学修饰。物理修饰如四川大学的黄琨^[4]等人利用真空超声波分散方法将纳米粒子分散于水中,采用乳液聚合方法、包裹聚合方式,制备出粒径为80-100nm,聚合物壳层厚度为20nm的纳米银/聚苯乙烯核壳复合粒子。化学修饰如陈海珍等人将纳米氧化钛放入醇溶液中,首先超声振荡,再于氮气环境下加热处理,并分散到乙二醇溶剂,用于聚酯合成中^[5]。在使用透射电镜、扫描电镜观察纳米粒子在溶剂和聚酯中的分散情况,表面修饰以后的二氧化钛粒子分散效果明显好于简单振荡而未修饰的粒子。

3.2 纳米材料与纤维材料的结合

将纳米微粒施加到纺织品上的方法主要有3种:1)共混纺丝法;2)后整理法;3)接枝法。如何实现纳米粒子与纤维的牢固结合,是纳米功能纺织品开发和应用的关健技术。

3.2.1 纺丝法

厦门华普高技术产业有限公司研究出一种独家专有技术,简称为植入法,即将纳米陶瓷粉体植入纤维中,并将其有效固定,这种方法可以用于天然纤维也可以用于化学纤维。

陈小立等人^[6]研究了将几种纳米粒子植入PET化学纤维的可行性,研究结果表明:溶胶中炭黑、 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 和天然矿石粉末的纳米粒子在130℃下能够进入PET非晶区,低温时能永久固结。植入法中,植入的纳米粒子粒径受纤维材料孔径尺寸的限制,在植入过程中纳米粒子的团聚问题也有待解决。

共混纺丝法开发的功能纤维主要有:抗菌除臭型化学纤维、远红外线型化学纤维、阻燃纤维、蓄热调温纤维、发光纤维、导电纤维等^[7]。用共混法将纳米粒子加入纤维中,存在的问题主要是它的团簇易凝聚。无机纳米微粒的团聚不仅影响了纳米材料功能的发挥,而且成为影响纺丝顺利进行的重要制约因素。为解决这一问题,一般是先将纳米粒子分散到母粒中,再用母粒与纤维纺丝液共混制得高聚物/纳米粒子的复合纤维。

3.2.2 后整理法

对于天然纤维目前一般采用织物后整理技术。主要方法有:纳米助剂浸轧法和纳米涂层法。纳米助剂浸轧法适用于要求穿着柔软的织物。纳米涂层法是在涂层中加入适量纳米助剂,藉涂布器在织物表面进行精细涂层,经烘干及必要的热处理,在织物表面形成一层薄膜。涂层法对纤维种类适应广,处理成本低,但耐洗牢度性差、织物手感差。

东华大学吴亚荣采用两浴法对棉织物进行纳米银抗菌整理。制备纳米银溶胶并经超声波分散,通过浸渍烘干法或浸渍汽蒸法对棉织物处理。浸渍烘干后的棉织物经一定次数洗涤后织物上银含量有不同程度的下降,这可能是因为织物在浸渍纳米银溶胶时有部分纳米银粒子并没有完全进入到纤维内部而是机械地附着在纤维表面或纱线的缝隙中,结合力不够。

但由于纳米无机材料对纤维无牢固结合力,处理后织物的耐洗牢度差,功能不持久。因此实现纳米粒子与纤维的牢固结合,也是纳米功能纺织品开发和应用的关健^[8]。苏州大学王浩、林红等人先将纳米ZnO改性,在纳米ZnO中加入一定量表面活性剂低聚丙烯酸钠和辅助剂钛酸酯偶联剂,经超声波振荡,得到分散均匀的纳米ZnO溶液。TEM照片显示,纳米氧化锌分散均匀,无明显的“团簇”现象,基本都保持在纳米尺寸范围。再采用二浸二轧处理工艺,150℃焙烘120s,清水漂洗后烘干。整理后的棉织物抗紫外线性能良好,耐洗牢度大大提高,经30次洗涤后,波长为280~320nm的紫外线平均透过率仍不到10%,抗紫外线功能好。

大连轻工业大学李红、郑来久等人研究了棉织物的抗紫外线与抗菌整理^[9],应用自制的纳米氧化锌聚氨酯整理剂对棉织物进行了多功能整理。即将还原剂混合与纳米材料研磨均匀,加入表面活性剂和水,经超声分散处理,加入硅烷偶联剂,得到纳米整理剂后,

通过二浸二轧得到整理后的棉织物，并对其抗紫外线和抗菌性能进行测试。

3.2.3 纳米材料的原位合成

将纳米材料与高聚物原位聚合，制备纳米材料/聚合物复合材料，可以使纳米粒子在整理剂中有效地分散。通过纺丝制备纳米功能纤维，这种方法真正实现了纳米颗粒在高聚物中的分散，在国内外都有研究。

上海交通大学科研小组^[10]和瑞典IFP研究所都研究了对纳米材料与聚酯原位聚合的方法，制备纳米材料/聚酯复合纤维。通过在聚酯合成反应原料中加入添加剂，利用聚酯酯化过程中产生的水分子，使钛醇盐、钛的无机盐、硅酸乙酯等物质发生水解反应，原位形成纳米级二氧化钛或者二氧化硅无机粒子^[11]。这些无机粒子均匀分散于聚合物大分子周围，改善了聚酯的结晶和取向性能，从而利用常规工艺流程和设备即可生产出高强度聚酯工业丝。

4. 研究中存在的问题

4.1 安全性问题

纳米材料在纺织品中的应用前景广阔，但我们也应注意到纳米材料的安全性问题。由于纳米颗粒体积小、自由度大，反应活性高等特性，几乎不受阻碍就可以进入细胞，引起病变^[12]。对此，各国专家和科研机构都非常关注纳米材料的安全性问题。所以在研究纳米材料的同时我们应保持清醒的认识，理智的研究和开发纳米技术。

4.2 成本

对于纺织纳米材料的应用，须将功能材料制成纳米级的微粒加以应用。因此，在产业化的过程中，纳米材料的成本就会比普通粉体的价格高，可能成为阻碍纳米纺织材料应用的一个问题。

5. 目前的研究趋势

纳米材料的研究主要有几个方面：一是纳米颗粒的表面改性，通过纳米微粒的表面做异性物质和表面的修饰可以改变表面带电状态、表面结构和粗糙度；二是通过纳米微粒在多孔基体中带的分布状态来控制量子尺寸效应和渗流效应等。将纳米材料在纺丝液中原位生成，或者在后整理过程以原位生成来解决纳米材料的分散问题。

利用棉纤维自身具有的纳米尺寸孔道将纳米氧化

锌无机粒子与纤维的主/客体组装。氧化锌纳米粒子在纤维介孔中原位生成，得到棉纤维/纳米氧化锌粒子组装系。无机粒子在主体纤维内实现纳米级的分散。由于纳米粒子能被组装到纤维的内部，可以解决涂层法中结合牢度不够和影响织物柔软性的问题，以及由于整理剂带来的环保和安全问题。

无机纳米粒子的形貌受纤维孔道形状的限制，通过调控纤维的孔隙结构可以导致生成不同形貌的无机纳米粒子，从而导致新功能的产生。纳米级的空腔结构和纳米级的无机材料组成的主/客体组装体系，将有可能出现耦合作用，从而导致新的特性出现，获得新的光、电、磁等效应，为开发具有特殊功能纺织品提供了新的途径。

References (参考文献)

- [1] DAI Shu-fen.Characteristics and Evolution of Nanometer Material [J], Journal of Wuxi South Ocean College, 2008, 7(4):49-53. 代淑芬.纳米材料的特性和发展[J], 无锡南洋学院学报, 2008, 7 (4): 49-53.
- [2] QIN Zhi-gang, MA Xiao-hong.Application of Nanomaterials for the Functional Textiles[J].HEBEI JOURNAL OF INDUSTRIAL SCIENCE & TECHNOLOGY, 2004, 21 (3): 52-61. 秦志刚, 马晓红.纳米材料及其在功能性纺织中的应用[J], 河北工业科技, 2004, 21 (3): 52-61.
- [3] GUO Xue-feng, ZHANG Feng-tao. Application of Nano-materials in Textiles [J]. Advanced Textile Technology, 2005: 54-55. 郭雪峰, 张凤涛.纳米材料及其在纺织领域中的应用[J], 现代纺织技术, 2005: 54-55.
- [4] HUANG Kun, HU Wen-jun, FAN Jing-hui, ZHANG Kai, XIANG Ming, ZHOU De-hui. Preparation of Nano-Ag / PS Composite Nanoparticles with Core-shell Structure Through Emulsion Polymerization[J]. Journal of Functional Polymers. 2003, 16, 304-307. 黄琨, 向明, 胡文军等.乳液聚合制备纳米银/聚苯乙烯核壳复合粒子[J], 功能高分子学报, 2003, 16, 304-307.
- [5] CHEN Hai-zhen, SHEN Hong-juan.Study on properties of nano-TiO₂/PET[J]. Journal of Textile Research.2004, 25 (4): 14-15. 陈海珍, 沈红娟.添加纳米氧化钛的聚酯纤维性能研究[J], 纺织学报, 2004, 25 (4): 14-15.
- [6] CHEN Xiao-li, YAN Ke-lu, LI Guo-wei, and so on. Study on fixing the functional nanoparticles in PET amorphous region[J], BASIC SCIENCES JOURNAL OF TEXTILE UNIVERSITIES. 2002, 15 (4): 334-336. 陈小立, 阎克路, 李国维等.功能纳米粒子在非晶区永久固着的研究[J].纺织高校基础科学学报, 2002, 15 (4): 334-336.
- [7] WANG Jin-cheng, CHEN Yue-hui, CHEN Qiong-yun.Latest development of nanometer particles in chemical fibers [J], Dyeing and Finishing,2004, NO.7:45-18. 王锦成, 陈月辉, 陈琼云.纳米材料在化学纤维中的应用现状[J].印染, 2004, NO.7:45-18.
- [8] WANG Hao, LIN Hong. Preparation of nano-ZnO dispersion solution and its application on cotton fabric[J], Journal of Textile Research, 2006, 27 (9): 40-46. 王浩, 林红等.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, 27 (9): 40-46.
- [9] LI Hong, ZHENG Lai-jiu. The anti-ultraviolet and anti-bacteria multi-functional finishing of cotton fabric[J].Knitting Indus-

tries.2008, 12: 49-51.

李红, 郑来久.棉织物的抗紫外线和抗菌多功能整理[J], 针织工业, 2008, 12: 49-51。

- [10] Kulpinski, Piotr, Cellulose nanofibers prepared by the N-methylmorpholine-N-oxide method [J]. Journal of Applied Polymer Science. 2005,v 98, Nov 15: 1855-1859.
- [11] Chronakis, Ioannis S. Novel nanocomposites and nanoceramics

based on polymer nanofibers using electrospinning process - A review [J], Journal of Materials Processing Technology, v167, n2-3, p 283-293.

- [12] YAN Dong. Application of Nanomaterials in Textiles [J]. 2009, 2:191-192.

鄢东.纳米材料及其在纺织品中的应用[J], 2009, 2:191-192.