

氨气相沉积法制备抗紫外织物

郭伊丽, 鲁漓江, 张朝霞, 张国庆

(浙江理工大学先进纺织材料与制备技术教育部重点实验室, 杭州 310018)

摘 要: 采用氨气相沉积法在织物表面原位生成 CeO_2 颗粒以制备抗紫外织物, 并使用 X 射线衍射仪(XRD)、场发射扫描电镜(FESEM)、X 射线能谱仪(EDS)和紫外分光光度计对其进行表征。结果表明: CeO_2 颗粒能与织物紧密结合, 并有效屏蔽紫外光, 经整理后的织物具有非常好的抗紫外性能。棉织物经整理前后的 UPF 值从 8.71 提高到 298.26, 比整理前提高了 33 倍;UVA 透过率从 17.95%降低到 2.11%;经整理后的涤纶织物的抗紫外性能也有非常大的提高;而且, 在经过 30 次洗涤后, 所得织物仍能保持较好的抗紫外性能。

关键词: CeO_2 ; 氨气相沉积法; 织物; 抗紫外性能; UPF

中图分类号: TS195.2

文献标志码: A

0 引言

近年来,随着社会的发展和生活水平的提高,人们对织物的要求和自身健康的关注度越来越高。但由于大气层中臭氧空洞的出现,紫外线辐射导致的皮肤癌发病率剧增^[1-2]。所以,人们对紫外线的辐射引起了高度重视,并且采取有效的保护措施。基于此,抗紫外织物的研究和开发也成为了紧迫课题。

关于抗紫外织物的制备技术,目前大致有三种方法。第一种是将紫外屏蔽剂粉末进行表面改性,并将其添加到纺丝溶液中进行功能纺丝^[3]。如杨世杰^[4]将表面处理过的纳米粉体与 Sb_2O_3 等配料混合缩聚,最后造粒纺丝,从而制出抗紫外涤纶纤维。第二种是利用后处理的方法将具有紫外屏蔽功能的材料涂覆在织物表面^[5-7]。如宋蓉蓉等^[8]用丙烯酸作粘合剂将纳米粉体 SiO_x 用于织物防紫外浸轧整理,从而制得抗紫外织物。Tragoonwichian 等^[9]用十二烷基苯磺酸钠作为表面活性剂,分别以 2-羟基-4-丙烯酰氧基二苯甲酮和甲基丙烯酰氧甲基三甲基硅烷为单体,通过两次聚合达到双层包覆,制备了具有抗紫外性和疏水性的多功能织物。第三种是通过

原位合成法制备抗紫外织物^[10]。王辉等^[11]将棉织物浸渍到处理好的 Ce^{4+} 前驱体溶液中,原位合成 CeO_2 ,进而制备了抗紫外棉织物。通过以上途径,织物的抗紫外性能都得到了一定程度的提高,但是仍存在问题。比如,纳米材料的制备条件较为苛刻,且工艺复杂,难以达到大规模生产的要求,应用广泛的 TiO_2 、 ZnO 等产量均较小。另外,通过表面涂覆处理的织物很难与无机纳米粒子产生牢固的结合,其性能很难保持。原位合成法中也仍然存在不够均匀和颗粒团聚等问题。因此,抗紫外织物的制备仍有待研究。

为此,本实验尝试采用氨气相沉积法在织物表面原位生成 CeO_2 颗粒来制备抗紫外织物。 CeO_2 具有独特的 4f 电子层结构,无毒、稳定性好,是比较好的紫外屏蔽剂^[12-13];此外,气相沉积法可以使生成的 CeO_2 颗粒更加均匀致密,在织物表面原位生成,避免了多余的附着物,结合更加牢固。

1 实验部分

1.1 实验材料与仪器

硝酸亚铈($\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 上海跃泾化工有

收稿日期: 2013-11-19

基金项目: 浙江理工大学先进纺织材料与制备技术教育部重点实验室优秀青年人才培养基金(2012QN12)

作者简介: 郭伊丽(1988-),女,河南新乡人,硕士研究生,主要从事新型功能材料的研究。

通信作者: 张国庆,高级工程师, E-mail: zgq@zstu.edu.cn

限公司);氨水($\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$,杭州高晶精细化工有限公司);聚乙烯吡咯烷酮(PVP K30,上海伯奥生物科技有限公司)。

电子分析天平(AG135型,梅特勒-托利多仪器(上海)有限公司);数控超声波清洗器(KQ-100DB型,昆山市超声仪器有限公司);电热恒温鼓风干燥箱(DHG-9140A,上海精宏实验设备有限公司);pH计(KQ-100DB型,梅特勒-托利多仪器(上海)有限公司)。

1.2 抗紫外织物的制备

1.2.1 抗紫外棉织物的制备

首先,称取一定质量的 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 晶体,溶于水中,搅拌溶解,室温下配制成一定浓度(0.004、0.04、0.08 mol/L)的 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 溶液;室温下配制 pH 值为 11 的氨水溶液。

将表面活性剂聚乙烯吡咯烷酮(PVP)加入到 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 溶液中,搅拌均匀,将织物放入配置好的上述溶液中,并用超声波处理 30 min,取出织物;然后将织物放置于密闭空间的氨水上方,静置 120 min,使氨气分子与 Ce^{3+} 充分反应。织物在 90°C 烘干 30 min,取出织物,标记待测。其中,表面活性剂聚乙烯吡咯烷酮与 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的质量之比为 0.8 : 1。

1.2.2 抗紫外涤纶织物的制备

本实验步骤与上述抗紫外棉织物的制备过程基本相同,只是此次所使用的 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 溶液浓度为 0.04 mol/L,此浓度是抗紫外棉织物的制备时所选的最佳值。

1.3 抗紫外织物的表征

1.3.1 场发射扫描电子显微镜(FESEM)分析

织物表面的形貌采用 ULTRA-55 型场发射扫描电子显微镜(德国 Zeiss 公司)进行观察,工作电压为 0.8 kV,工作距离为 4.9 mm。

1.3.2 X 射线衍射仪(XRD)分析

样品的组成采用 ARL XTRA 型 X 射线衍射仪(瑞士 Thermo ARL 公司)进行测定。测试条件:X 射线源为镍滤 $\text{CuK}\alpha$ (40 kV,40 mA),扫描角度(2θ)从 $10^\circ \sim 90^\circ$,扫描速度为 $1.2^\circ/\text{min}$ 。

1.3.3 X 射线能谱仪(EDS)分析

样品的元素成分的鉴别采用 INCA 型能谱仪(英国 Oxford 公司)进行分析,工作距离为 20 mm,工作电压为 20 kV。

1.3.4 紫外-可见分光(UV-vis)光谱分析

样品的紫外-可见吸收光谱采用 Lambda 900 型

紫外-可见分光光度计(美国 PE 公司)进行测定,狭缝宽度 2 nm,扫描速率 480 nm/min。

1.3.5 纺织品防晒指数分析仪分析

样品的紫外线透射率采用 UV-2000F 型纺织品防晒指数分析仪(美国 Labsphere 公司)进行测定。测试方法为:按照 AATCC 标准,将样品平铺,每个样品在不同位置测试 10 次,并取其平均值作为有效值。

2 结果与讨论

2.1 样品的 FESEM 形貌表征

经硝酸亚铈溶液处理后的织物 FESEM 照片如图 1 所示。

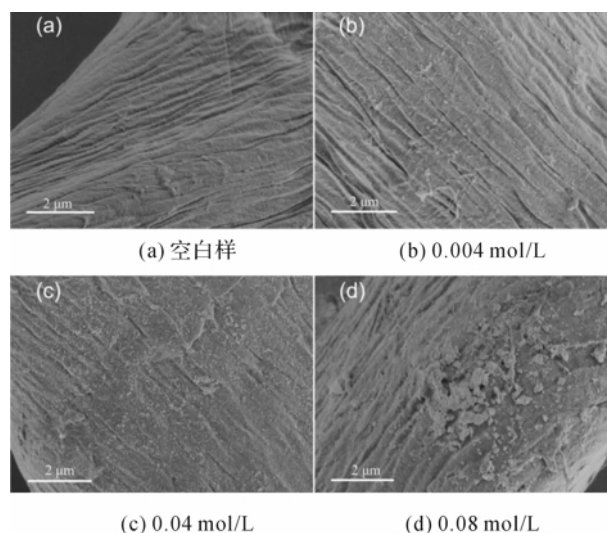


图1 经不同浓度的硝酸亚铈溶液处理棉织物的 FESEM 照片

由图 1 可以看出,空白样棉织物表面很光滑;而随着硝酸亚铈溶液浓度的增大,棉织物表面所生成的颗粒状物质逐渐增多,直到浓度为 0.08 mol/L 时,织物表面有较大的团聚颗粒生成。从图 1(b)、(c)和(d)比较得出,当浓度为 0.04 mol/L 时,棉织物表面所生成的颗粒最为均匀致密,没有发生大面积的团聚,与织物表面结合得最为牢固。因此,硝酸亚铈溶液浓度的最佳值可选为 0.04 mol/L。

处理前后涤纶织物的 FESEM 照片见图 2。由图 2 不同倍率的 SEM 照片可看出,在整理前(即空白样),涤纶织物表面非常光滑;而在经过氧化铈原位生成包覆整理后,涤纶织物表面生成了大量的颗粒状物质,并且非常致密均匀,无大颗粒团聚出现。

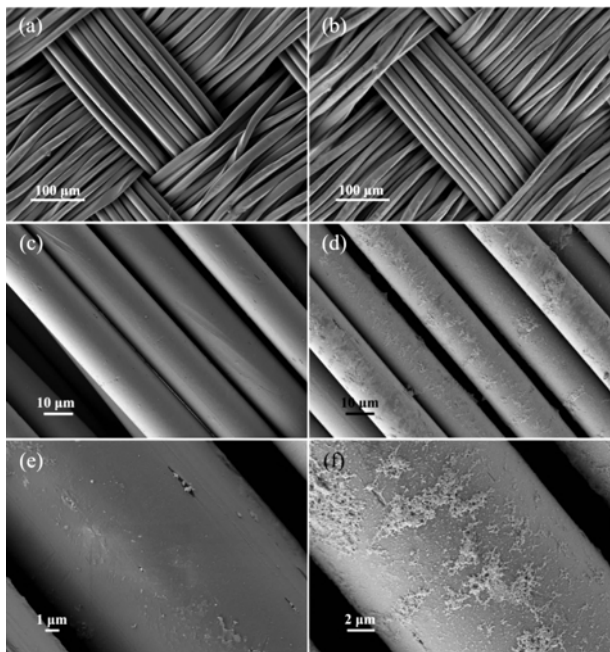


图2 整理前后的涤纶织物在不同放大倍率下的 FESEM 照片

2.2 样品的 XRD 表征

图3是整理前后的织物的XRD谱图。由图3(a)可知,整理后的棉织物的XRD谱图,在衍射角度为 28.49° 、 33.05° 、 47.37° 、 56.18° 处出现了一组特征衍射峰,分别对应(111)、(200)、(220)、(311)晶面,为立方晶型萤石结构^[14]。由图3(b)可知,整理后的涤纶织物的XRD谱图,在衍射角度为 33.05° 、 47.37° 、 56.18° 处出现了一组特征衍射峰(28.49° 处与涤纶特征峰重合,故没有显现出来),分别对应(200)、(220)、(311)晶面,为 CeO_2 立方晶型萤石结构。由此可证明,在经过氨气相沉积法处理后,在棉和涤纶织物表面原位生长出纳米 CeO_2 颗粒。

2.3 样品的 EDS 表征

图4是整理后的织物的EDS谱图。由图4可知,整理后的棉织物(如图4(a)所示)和涤纶织物(如图4(b)所示)的EDS谱图上都出现了铈元素,因此可以进一步确定经整理后的棉和涤纶织物表面生成了氧化铈。

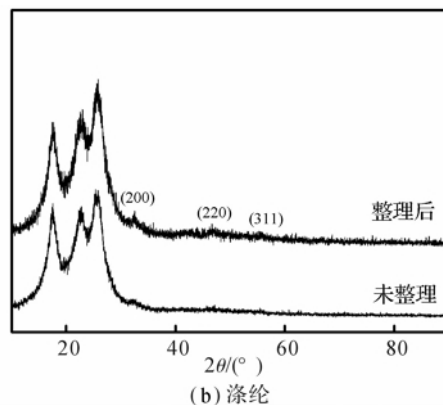
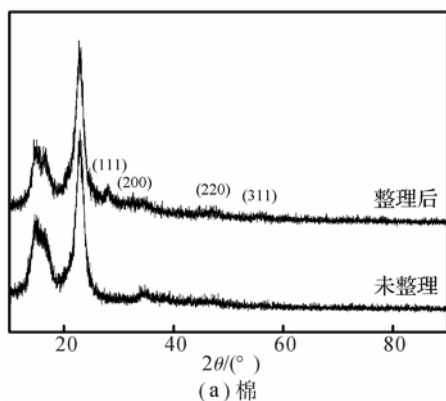


图3 整理前后织物的 XRD 谱图

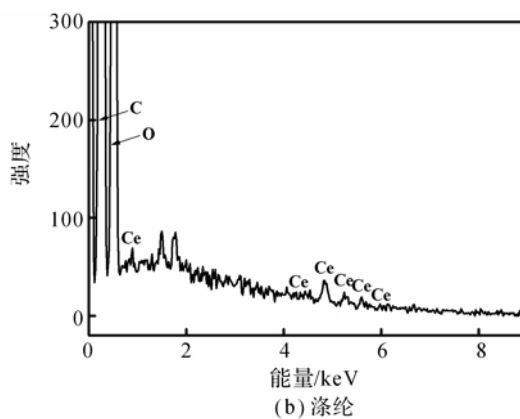
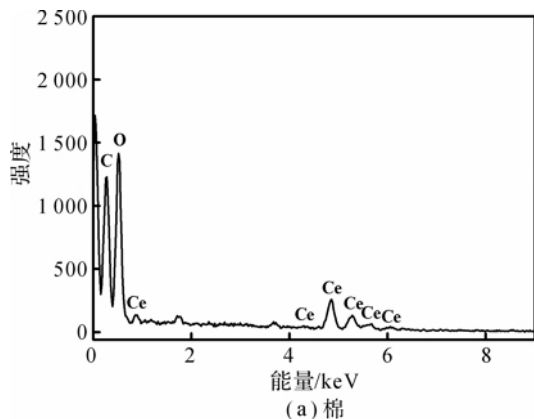


图4 整理后织物的 EDS 谱图

2.4 样品的抗紫外性能表征

图5是 CeO_2 的紫外吸收谱图。已有研究表

明,紫外线中的UVA波段(波长 $200\sim 400\text{ nm}$),又称为长波黑斑效应紫外线,具有很强的穿透力,是最

可怕的阳光杀手。由图 5 可知, CeO_2 的在紫外光区的 200~400 nm 范围内有较好的吸收, 最大吸收峰处是在 300 nm。因此, 利用 CeO_2 作为紫外屏蔽剂是非常好的选择。

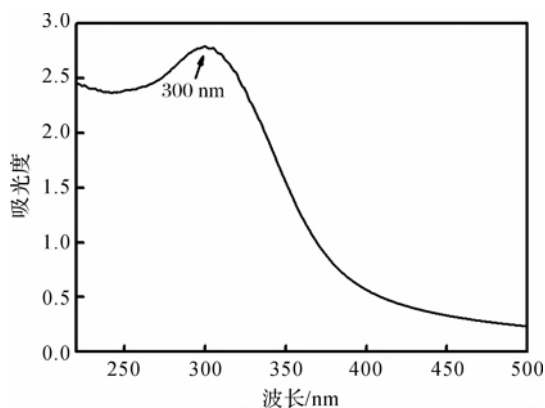


图 5 CeO_2 的紫外吸收谱图

图 6 是经整理前后织物多次洗涤后的紫外透过率谱图。由图 6(a) 可知, 经过氧化铈包覆整理后的

棉织物, 200~400 nm 范围内的紫外光基本被完全屏蔽掉, 而且在经过 10 次、20 次和 30 次洗涤后, 抗紫外效果几乎没有下降, 图线基本重合。由图 6(b) 可知, 经过氧化铈包覆整理后的涤纶织物, 300~400 nm 范围内的大部分紫外光被屏蔽, 而且, 在经过 10 次、20 次和 30 次洗涤后, 抗紫外效果几乎没有下降。比较两种织物, 氧化铈在涤纶织物表面的包覆效果没有棉织物好, 这是因为涤纶织物表面的羟基基团比较少, 不易使氧化铈在其表面原位生成。总之, 在经过氨气相沉积处理在棉和涤纶织物表面原位生成氧化铈整理后, 织物的抗紫外性能大大提高, 并且所制得的抗紫外织物具有非常好的耐水洗性能, 可见氧化铈与织物表面生成了化学键, 产生了非常好的结合力。

采用纺织品防晒指数分析仪对所制得的样品进行检测。按照 AATCC 183—2004《纺织品透过或阻碍紫外线的性能测试》标准^[15], 每个样品在不同位置测试 10 次, 并取其平均值作为有效值。所得结果见表 1。

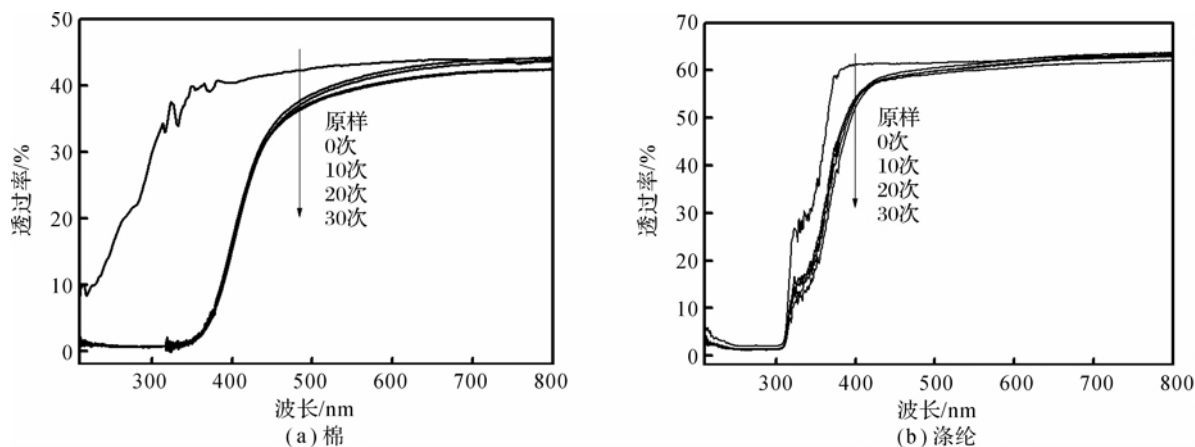


图 6 整理前后织物多次洗涤后的紫外透过率

表 1 棉和涤纶织物经整理前后的 UPF 值和 UVA 透过率

织物	UPF 值			UVA 透过率/%		
	整理前	整理后	整理并洗涤后	整理前	整理后	整理并洗涤后
棉织物	8.71±0.15	298.26±0.31	373.57±0.30	17.95±0.15	2.11±0.33	1.21±0.28
涤纶织物	30.21±0.10	71.76±0.22	71.80±0.22	21.35±0.11	4.33±0.21	4.34±0.20

由表 1 可以看出, 棉织物和涤纶织物在经过整理后, 其抗紫外性能均有很大提高, 尤其是棉织物提升幅度更大。这与其表面有大量的羟基基团有关, 羟基易于与氧化铈键合, 结合力更强, 包覆效果较好。表 1 显示: 整理后棉织物的 UPF 值由 8.71 提高到 298.26, 30 次洗涤后为 373.57; 其 UVA 透过率由 17.95% 降低到 2.11%, 洗涤后为 1.21%; 经过整理后, 涤纶织物的 UPF 值由 30.21 提高到

71.76, 30 次洗涤后为 71.80; 其 UVA 透过率由 21.35% 降低到 4.33%, 洗涤后为 4.34%。经过多次洗涤烘干的反复操作, 棉织物的抗紫外性能有进一步的提升, 其原因有两个: 一是棉布本身有一定的缩水性, 造成织物更致密; 二是因为高温烘干过程中氧化铈进一步结晶所致。而涤纶在多次洗涤后, 抗紫外性能基本维持不变, 是因为涤纶本身基本不缩水, 而且涤纶表面的氧化铈生成量相对较少, 所以

即使结晶性更好,但仍没有表现出来。

根据国家质检总局颁布的《纺织品防紫外线性能的评定》标准^[16],“只有当样品的 UPF 值大于 30,并且 UVA 的透过率小于 5%时,才能称之为防紫外线产品,这两个条件缺一不可”。因此,本实验中经过氧化铈包覆整理所制得的织物均符合国家标准的要求。另外根据 AATCC 标准,紫外屏蔽织物的防护品质,可依据其所测 UPF 值从小到大而分为良好、很好和极佳,即 UPF 值越高,表明织物的抗紫外线性能越强。相关的具体指标可参见表 2^[17]。本文整理后的棉织物和涤纶织物的 UPF 值分别为 298.26 和 71.76,根据表 2 的具体指标可知,本实验中经过整理的棉织物和涤纶织物均已经达到防护效果为“极佳”的等级。

表 2 UPF 值及防护等级

UPF 值范围	防护效果	紫外线透过率/%	UPF 值等级
15~24	良好	6.7~4.2	15,20
25~39	很好	4.1~2.6	25,30,35
40~50,50 ⁺	极佳	≤2.5	40,45,50,50 ⁺

3 结 论

本实验通过氨气相沉积法在棉织物和涤纶织物表面原位生成氧化铈颗粒,制备了具有较好抗紫外线性能的棉和涤纶织物。制备条件为:氨水 pH 值为 11,硝酸亚铈溶液浓度的最佳值为 0.04 mol/L,加入的表面活性剂聚乙烯吡咯烷酮与硝酸亚铈晶体的质量之比为 0.8:1。经过氧化铈包覆整理后的抗紫外棉织物和涤纶织物的 UPF 值分别为 298.26 和 71.76,UVA 透过率分别为 2.11%和 4.33%,均已达到抗紫外织物的国家标准,并且防护等级达到“极佳”。其不仅具有非常好的抗紫外线性能,而且还有非常好的耐水洗性能。

参考文献:

[1] Dong Y C, Bai Z P, Liu R H, et al. Decomposition of indoor ammonia with TiO₂-loaded cotton woven fabrics prepared by different textile finishing methods[J]. Atmospheric Environment, 2007, 41(15): 3182-3192.
[2] Almahroos M, Kurban A K. Sun protection for children

and adolescents[J]. Clinics in Dermatology, 2003, 21(4): 311-314.
[3] 张伟红,夏卫江,张靖,等. 抗紫外 PET 纤维的纺丝工艺探讨[J]. 合成纤维工业, 2000, 23(10): 64-65.
[4] 杨世杰. 纳米抗紫外材料在化纤(涤纶)中的应用[J]. 聚酯工业, 2003, 16(2): 40-42.
[5] 陶冶. 纳米氧化锌溶胶的纺织品抗紫外整理测定分析[J]. 江苏纺织, 2010, 12: 48-50.
[6] 李胜臻,张瑞萍. TiO₂ 溶胶用于纯棉织物抗紫外整理[J]. 纺织科技进展, 2013(2): 47-51.
[7] Zheng G G, Chen G Q, Qi Z M. Ultraviolet resistant/antiwrinkle finishing of cotton fabrics by sol-gel method[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2011, 122(3): 2090-2098.
[8] 宋蓉蓉,刘晓艳. 纳米硅基氧化物用于棉织物的抗紫外功能整理[J]. 纺织科技进展, 2010, (1): 21-23.
[9] Tragoonwichian S, O'Rear E A, Yanumet N. Double coating via repeat admicellar polymerization for preparation of bifunctional cotton fabric: ultraviolet protection and water repellence[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2009, 349(1): 170-175.
[10] Daoud W A, Xin J H. Low temperature sol-gel processed photocatalytic coating[J]. Journal of Sol-Gel Science and Technology, 2004, 29(1): 25-29.
[11] 王辉,陶宇,夏艳平,等. 纳米氧化铈在棉织物表面的原位合成及其抗紫外性能[J]. 功能材料, 2010, 41(3): 524-529.
[12] Zhou Y H, Yang X F, Dong X T, et al. Research progress in preparation of nanometer CeO₂ with different morphologies[J]. Journal of the Chinese Rare Earth Society, 2008, 26(3): 257.
[13] Dai Y, Hou Y K, Long Z Q, et al. Characterization and UV-shielding properties of doped ceria nanoparticles[J]. Journal of the Chinese Rare Earth Society, 2011, 29(2): 195.
[14] 张朝霞,张国庆,汪丽娜,等. 溶液法制备 CeO₂ 纳米材料[J]. 材料导报, 2011, 25(18): 14-15.
[15] AATCC 183—2004 纺织品透过或阻碍紫外线的性能测试[S].
[16] GB/T 18830—2009 纺织品防紫外线性能的评定[S].
[17] 申兴丛. 聚硅氧烷/钛溶胶光催化复合膜的制备及表征[D]. 杭州: 浙江理工大学, 2013. 43-44.

Preparation of Uvioresistant Fabric by Ammonia Vapor Deposition Method

GUO Yi-li, LU Li-jiang, ZHANG Zhao-xia, ZHANG Guo-qing

(Key Laboratory of Advanced Textile Materials and Manufacturing Technology,
Ministry of Education, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China)

Abstract: Ammonia vapor deposition method was adopted for in-situ generation of CeO_2 particles on the surface of fabrics to prepare uvioresistant fabrics. X-ray diffraction (XRD), field emission scanning electron microscope (FESEM) energy dispersive spectrometer (EDS) and ultraviolet spectrophotometer were used to characterize them. The results show CeO_2 particles can closely combine with fabrics and effectively shield ultraviolet light; the fabrics after treatment has excellent ultraviolet resistance property. After treatment, UPF of cotton fabrics increases from 8.71 to 298.26. The transmittance of UVA decreases to 2.11% from 17.95%. The uvioresistant performance of the polyester fabric after treatment also improves greatly. Besides, the fabrics after 30 times of washing can still maintain good uvioresistant performance.

Key words: CeO_2 ; ammonia vapor deposition; fabric; uvioresistant performance; UPF

(责任编辑: 张祖尧)

(上接第 347 页)

Research on Dye-uptake Rate Model Based on Gray-BP Neural Network Theory

XU Wen-long^{1a}, WANG Lan^{1a}, ZHANG Yong-xing^{1b}

(a. Key Laboratory of Advanced Textile Materials and Manufacturing Technology,
Ministry of Education; b. School of Mechanical Engineering
& Automation, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018)

Abstract: This paper takes dyeing of cotton fabric with Reactive Yellow 3RE for example. Firstly, dye-uptake rate and dyeing single-factor model was established with gray system GM (1, 1) and verhulst. Secondly, the output directly served as the input of neural network, and finally dye-uptake rate and dyeing multi-factor model based on gray-BP neural network was established. The relative error of the fitting values was less than 1.3%. The experimental result shows that the error of the predicted value is within 1.0%. The verification results show that the mathematical model has high accuracy and can exactly reflect the dye-uptake rate of reactive dyes in the dyeing process and meet the actual requirement of forecasted dye-uptake rate.

Key words: reactive dyes; cotton fabric; Grey-BP neural network; dye-uptake rate; multi-factor model

(责任编辑: 许惠儿)