

光触媒加工纺织品在抗菌、抗病毒、消臭功能方面的应用

北京建元天地环保科技有限公司 努民、钟建军、李文秀

日本广濑又一株式会社 丸山贞夫

1、前言：

以纳米 TiO_2 为主要材料的光触媒在紫外线光的照射下，与空气中的水分子接触，能产生强氧化力的氢氧自由基 (--OH)，从而强效分解有机化合物，因此被广泛应用于与大气净化、水净化、抗菌、除臭四个方面有关的方方面面。 TiO_2 自体是无害半导体金属化合物，被应用于防紫外线剂、化妆品等许多领域。在美国和日本为公认的食品添加剂。二十年前 TiO_2 已在瓷砖、涂料中被广泛使用，各相关企业也开发出很多相关产品，但除此之外， TiO_2 光触媒的实际效果我们却知之甚少。

光触媒在紫外线或一部分可视光照射下产生效果，这种效果只产生于光触媒表面，也就是说，对象物质只有接触光触媒表面才能发生分解反应。

如下图所示，光触媒的分解能力取决于下列各种因素：紫外线与光触媒的接触面积，触媒的活性能力（紫外线波长与电子空穴对的生成数），紫外线强度和照射时间等

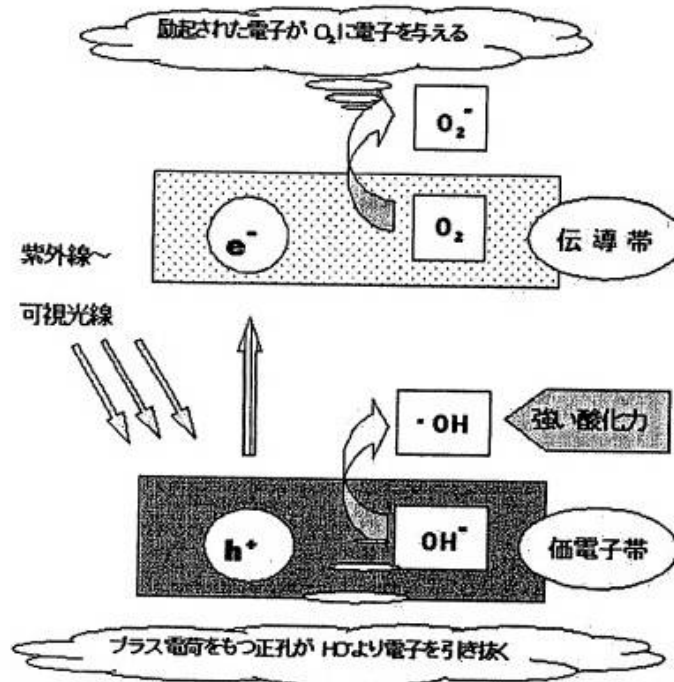


図1 光触媒の作用（模式図）

2、光触媒应用的限制问题

因光触媒有强烈分解有机物的特点，使其被局限于无机物制品上，如陶瓷、玻璃等，虽然能分解细菌、病毒、有机化合物等，但对有机底材也产生分解作用，因此，在有机纤维制品的应用领域受到很大限制，如何将光触媒的抗菌、除臭、防静电、抗紫外线、易去污、吸湿快干等功能应用于纺织纤维制品上，是光触媒科研人员多年研究的课题。主要问题是：TiO₂光触媒使用的溶胶强度、常温低压加工技术，特别是纤维制品耐热强度低，使常温、常压下光触媒的加工受到限制。如图所示；TiO₂光触媒在无机物上的使用图

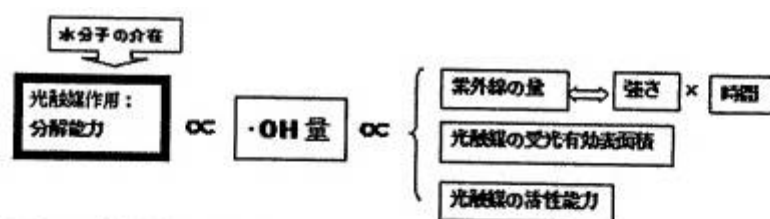


图2 光触媒の分解能力

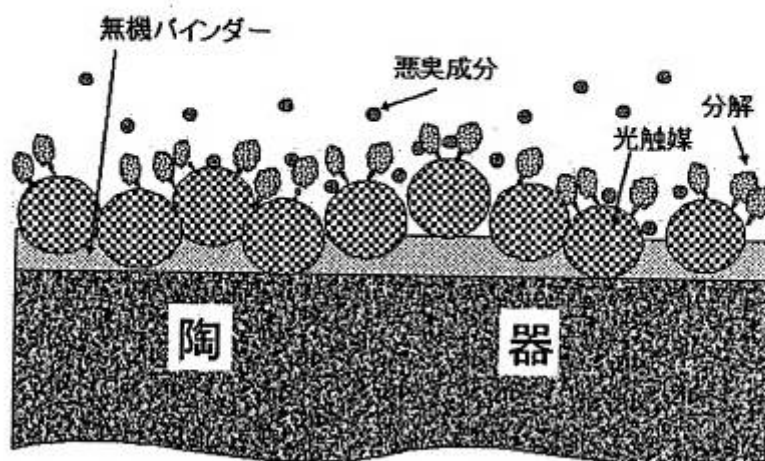


图3 無機材料への光触媒の応用

3、光触媒在纤维加工制品应用问题的解决

经过多年的研究开发，我们解决了以下问题

- 1) 常温加工，使光触媒技术在纺织品领域应用成为可能；
- 2) 采用无机物作为缓和材，抑制有机底材的劣化；
- 3) 触媒与溶胶的完美结合，解决了附着强度问题，同时，触媒又有足够的分解空间。

如图所示：

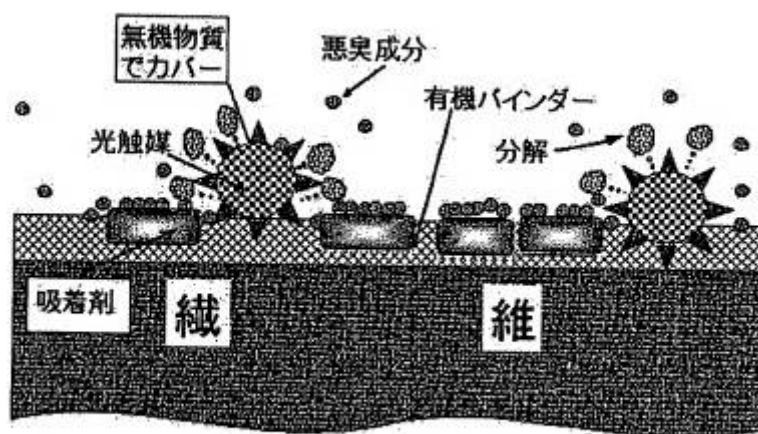


图5 纖維素材への光触媒の応用例

为使 TiO_2 光触媒不直接接触纤维（有机物），我们采用了磷灰石和二氧化硅无机物质作为光触媒的缓和材料，缓和材料被覆于触媒之上，如图所示：磷灰石的缓和作用起到不损伤纤维的作用。磷灰石有很多种种类，我们使用羟基化合磷灰石，它是钙磷酸盐的一种，其成分与人体骨骼相近，生体适应性强，常被应用于人造骨骼，人造牙齿等方面，是安全的无机物质。研究证明，磷灰石成分中的 Ca^{++} 、氨基酸中的酸性基（ $-\text{COO}^-$ ）、 HPO_4^{2-} 、 PO_4^{3-} 、 OH^- 、 $-\text{NH}_3^+$ 都有很强烈的吸附作用。

以磷灰石为缓和材的光触媒加工液有以下特点：

- 1) 不改变织物颜色
- 2) 不改变手感
- 3) 耐洗涤

经十几年的研究开发，纳米 TiO_2 与磷灰石均匀分散的技术已达到最佳状态，因而解决了光触媒在纤维制品上应用的诸多困难，因而我们籍此开发了常温硬化型“康洁纺”光触媒纤维加工液。

4、康洁纺光触媒纤维加工液

康洁纺主要成分是纳米 TiO_2 与磷灰石，本液体根据加工制品的带液量进行稀释使用。浸泡后拧干（或浸压处理），是常温常压下可进行加工的简单工序，此外，稀释后的液体也可进行喷雾方法处理。

如图所示：（纤维上的光触媒作用示意图）

光触媒与吸附剂复合使用是最常见的加工方法，吸附剂吸收速度较快，首先将各种异味吸附，之后由光触媒逐渐分解，将异味分解后触媒还原，又可继续分解。触媒的分解范围近 100 纳米（-OH 的平均扩散距离），为此，触媒总数并不多，但只要有光，就可长期持续分解。

康洁纺光触媒（如图）突出部分的缓和材强烈吸附异味分子，光触媒的高活性物质将异味分解，因而吸附与分解达到了最快最佳状态。

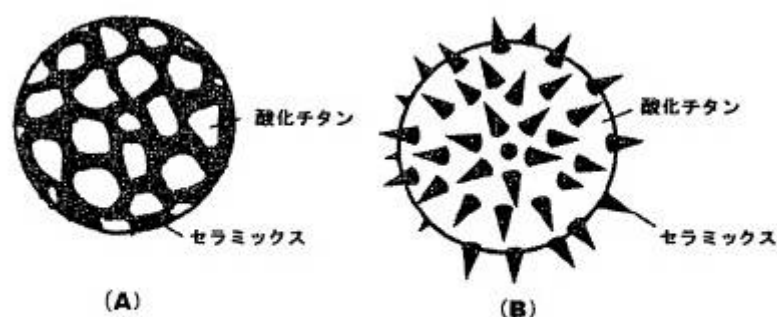


图4 マスクメロン型及び金平糖型光触媒

5、康洁纺的功能

近十年，我们与许多纺织、化纤、印染、衣料企业进行了合作和沟通，虽然康洁纺光触媒纺织品加工技术已被部分企业掌握，但受很多因素影响（如环保意识、成本增加、检测和标准等），这一技术始终没有在中国市场推广。在中国经济高速发展的今天，高附加值、功能性、差别化的纺织品是发展的大方向。

康洁纺对所加工的纤维制品无选择性，机织、针织、无纺；化纤、天然纤维及混纺织物等均可，经光触媒加工的纤维制品有以下主要功能：

1) 抗菌效果：有效分解金黄色葡萄球菌、大肠杆菌、MRSA、绿脓杆菌、肺炎杆菌等几乎所有种类细菌，抗菌率达 99.8% 以上，如图所示，经康洁纺加工的毛巾，在 365nm 紫外线照射、 $0.1\text{mW}/\text{cm}^2$ 照度下 2 小时、4 小时、8 小时的抗菌效果。

2) 除臭效果：光触媒处理后的织物对氨气、乙酸、硫化氢、乙醛、甲醛、VOC 等可有效分解（包括汗味、体臭、烟草气味等）。如图所示，100% 合成纤维窗帘经光触媒加工后的消臭效果结果（采用乙醛为臭源），可以看出，加工后的织物对乙醛分解效果十分明显。

下面报告为我公司在北京室内装饰协会,中国室内环保产品质量监督检验中心所做 100%棉织物经光触媒处理后,在 2 支 40W 日光灯照射下,甲醛及 VOC 分解实验,结果显示,经光触媒处理后的织物在普通日光灯照射下对甲醛及 VOC 有明显分解效果。

检测项目	作用时间 (h)	试验条件	检测结果
甲醛	24	空白舱	3.04 mg/m ³
		样品舱	0.96 mg/m ³
TVOC	24	空白舱	8.40 mg/m ³
		样品舱	3.04 mg/m ³

抗菌試験 (黄色ブドウ球菌)

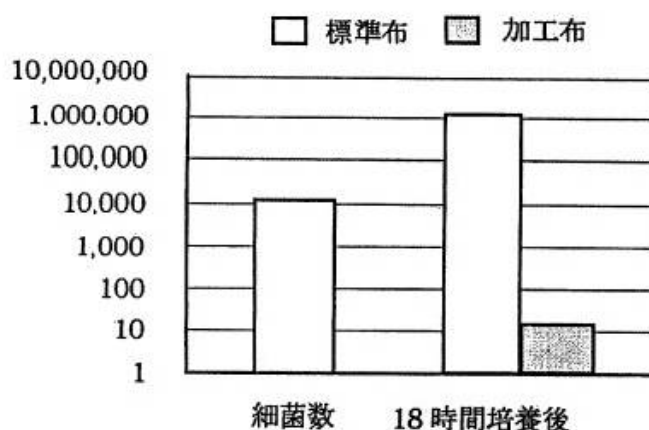


図6 ガイアクリーンの抗菌性試験結果
試験法:統一試験法に準拠した方法(日本紡績検査協会)

表1 光触媒消臭効果測定結果例

試験法:繊維評価技術協議会法(日本化学繊維検査協会)

試料	条件	アセトアルデヒド濃度 (ppm)		減少率 (%)	光触媒効果 (ポイント)
		初発濃度	測定濃度		
原布	明条件	14	≤1.0	≥91	≥72
	暗条件	14	9.7	19	
洗濯5回目	明条件	14	≤1.0	≥91	≥73
	暗条件	14	9.9	18	
ブランク (空試験)	明条件	14	11	—	—
	暗条件	14	12	—	

アセトアルデヒドの消臭試験結果

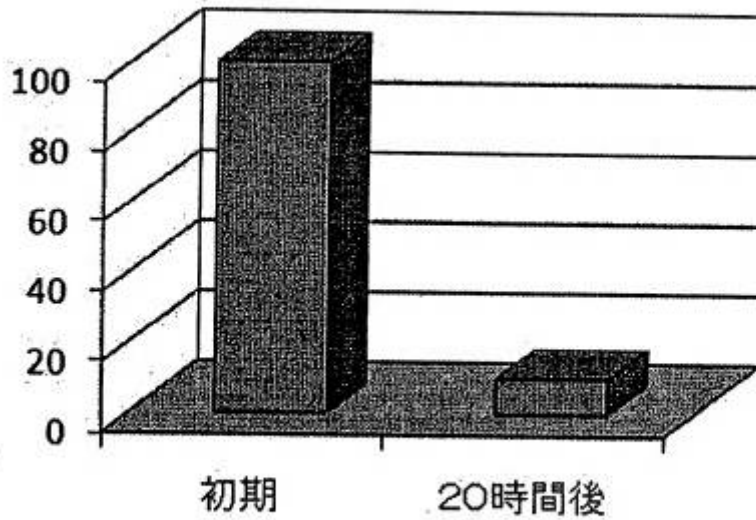


図7 ガイアクリーンの消臭効果
試験法：ガスパックB法（光触媒製品技術協議会規格）

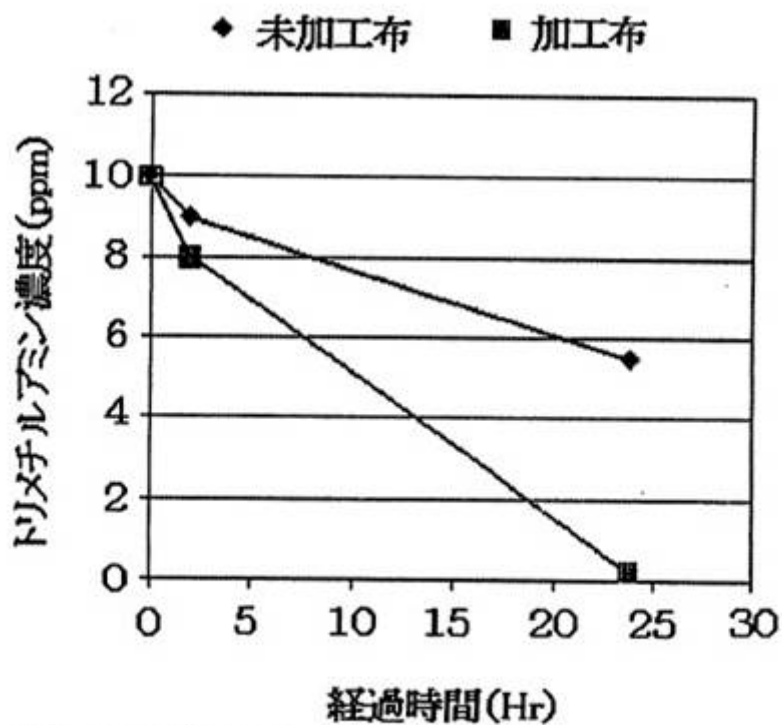
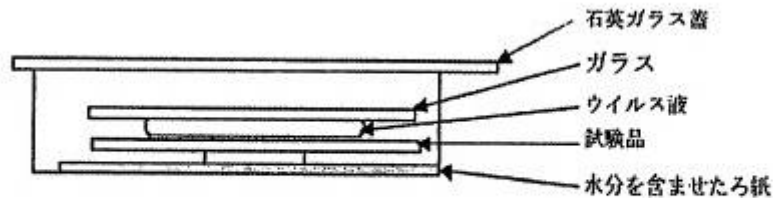


図8 トリメチルアミンの消臭試験結果
試験法：試験官法（日本紡績検査協会）

3) 抗汚及易清洗効果：光触媒对各种有机污染物有强烈分解作用，使污物不易在纤维表面附着并使其持续分解，可有效解决因有机化合物造成的对织物和所处环境的污染。

- 4) TiO₂具有良好的抗紫外线功能
- 5) 穿着实践证明,光触媒织物加工的成衣有良好的吸湿透气性,这主要得益于纳米粒子极大的比表面积和康洁纺材料表面具有吸附功能。
- 6) 耐洗涤性:经光触媒处理的织物经标准洗涤 30 次后各项性能不变。



保湿シャーレ概要

図 9 抗ウイルス効果試験装置の概要

表 2 光触媒作用によるウイルス感染価の経時変化

試験品	作用条件		作用時間 (時間)				
			0	3		8	
			感染価	感染価	平均	感染価	平均
ガイア光触媒 加工不織布	+	-	4.7×10 ⁵	1.1×10 ⁵	9.7×10 ⁴	6.3×10 ⁴	1.3×10 ⁵
	+	-		8.4×10 ⁴		2.0×10 ⁵	
ガイア光触媒 加工不織布	+	+		6.3×10 ²	4.5×10 ³	5.6×10 ²	5.1×10 ²
	+	+		8.4×10 ³		4.5×10 ²	
未加工不織布	-	+		6.3×10 ⁴	7.3×10 ⁴	6.3×10 ⁴	6.3×10 ⁴
	-	+		8.4×10 ⁴		6.3×10 ⁴	



表 3 試料洗い出し液のウイルス感染価測定結果

試験ウイルス	測定	対象	log TCID ₅₀ /ml [†]	
			照射下 [‡]	遮光下
インフルエンザ ウイルス	摂取直後	対照	5.7	5.7
		検体	4.3	4.5
	1 時間後 ^{*3}	対照	5.3	5.3
		検体	0.7	3.7
	6 時間後 ^{*3}	対照	5.3	5.5

TCID₅₀: 50%組織培養感染量

摂取直後: 照射下及び遮光下共通

対照: プラスチックシャーレ

* 1: 洗い出し液 1 mL 当たりの TCID₅₀ の対数値

* 2: 照射条件, 約 100 μW/cm²

(ドーム型紫外線強度計測定地)

(ブラックライトブルー FL20S BL-B 20W, 1 本)

* 3: 室温保存

6、康洁纺的抗病毒效果：光触媒的抗病毒效果过去只是理论上的推想，去年2月，经光触媒加工处理的口罩无纺布，经日本北里环境中心病毒部采用A型流感病毒（实验方法JIS R 1702）检测，抗病毒率达到99.98%，这一结论也让国际病毒专家们吃惊，在甲型H1N1流感流行期间，光触媒口罩被日本政府作为医用物资收储

7、康洁纺的产品认证情况：

2006年首家通过日本纤维评价技术协议会认证

2007年首家通过日本纤维制品抗菌、消臭SEK认证

2009年通过日本光触媒工业会PJA-JIS R 1702认证

2009年JIS R 1702标准被国际标准化组织认证为ISO国际标准，标准号ISO 20743-2009

康洁纺的中国检验状况：

2009年8月通过中国室内环境与室内环保产品质量监督检验中心QB/T2761-2006《室内空气净化产品净化效果测定方法》检测，对空气中甲醛、TVOC有一定祛除作用。（2支40W家用日光灯平行照射，24小时后甲醛浓度下降68%，TVOC浓度下降64%）

2010年2月通过中国疾病预防控制中心环境与健康相关产品安全所依据《化妆品卫生规范》2007年版产品安全性检测；

急性经口毒性试验经检测为实际无毒级（报告编号：2009KF1042）；

多次皮肤刺激性试验经检测为无刺激性（报告编号：2009KF1043）；

皮肤变态反应试验经检测结果为未见皮肤变态反应（报告编号：2009KF1044）；