
纳米功能纤维及纺织品的研究与展望

中国纤检杂志

纳米纤维及纺织品是纳米粒子和纳米技术在纤维和纺织品领域应用的简称[1]。功能纤维及纺织品是指除一般纤维及纺织品所具有的物理机械性能以外,还具有某种特殊功能的新型纤维及纺织品,如卫生保健纤维及纺织品、防护功能纤维及纺织品、舒适功能纤维及纺织品等,纳米技术和纳米材料的应用将为开发功能纤维及纺织品开辟一条新道路[2]。

纳米纤维主要包括两个概念:一是严格意义上的纳米纤维,它在径向方向为纳米尺度、长度方向为宏观尺寸的纳米纤维,以涤纶、锦纶超细纤维为主体的“新合成纤维”,使化学纤维的品质得到了大幅提高。这种直径为纳米级的纳米纤维可以通过静电纺丝、多组分复合纺丝法以及分子技术来制备[3]。另一概念是将纳米粒子填充到纤维中,对纤维进行改性,或是将纳米粒子采用一定的方法处理到纤维上,赋予纤维某种功能,也就是我们通常意义上的纳米功能纤维,这类纤维的直径不一定是纳米级。采用性能不同的纳米粒子,可开发阻燃、抗菌、抗静电、防紫外线、抗电磁屏蔽等功能性纤维及纺织品[4]。本文将重点讨论该类通常意义上的纳米功能纤维及纺织品。

1 纳米功能纤维及纳米功能纺织品的生产方法

具有特殊功能的纳米材料与纤维聚合物及纺织品复合后,纳米粒子将以纳米尺寸分散在纤维及纺织品中形成聚合物纳米复合材料。可以制备各种纳米功能纤维及纳米功能纺织品。通常依据产品的最终用途来选择功能性纳米粒子,这已成为一个新的研究平台[5]。

1.1 纳米功能纤维的制备

由于纳米粒子粒径小,可以减轻传统添加法纺丝时外加粒子所带来的纺丝液压力升高,断头率高,可纺性差,对纺织设备有磨损的缺点。纳米粒子的量子尺寸效应和表面效应能显著减少纤维内部在生产中所造成的裂缝、气泡等缺陷,能促进大分子侧链之间、原纤之间的结合。一些纳米粒子能在纤维表面形成纳米级几何结构,有助于提高纤维的功能。

共混纺丝法是当前纳米功能纤维制备的主要方法,即在纤维聚合、熔融阶段

或纺丝阶段加入具有纳米尺度的功能性材料,使制备出的化学纤维具有某种特殊的性能。

1.2 纳米功能纺织品的制备

纳米功能纺织品除用纳米功能纤维制备外,还可以利用纳米粒子所具有的特性对纺织品进行功能性整理。

用纳米粒子对纺织品进行功能整理的方法主要有三种:一是吸尽法,即把纳米粒子作为固体物质直接加入到织物后整理剂中,将织物放入配好的整理液中,在规定的温度下浸泡一定时间,使纳米粒子均匀分散在后处理织物中,然后取出织物进行干燥或热处理;二是浸轧法,是指将纳米粒子的微乳液和织物后整理剂均匀混合后,将织物在整理液中浸湿,然后通过辊筒轧去余液,称一浸一轧,也可重复一次,称二浸二轧,使整理液通过机械力作用挤压到纤维中去,然后干燥或热处理;三是涂层法,指将含有纳米粒子的整理剂在一定的粘合剂存在下制成一定稠度的涂层液,然后均匀涂布到织物表面,再经一定的热处理,使织物表面形成一层功能性涂层[6]。但通过功能性整理的纳米功能纺织品的耐洗牢度相对较差,功能不持久。

2 纳米功能纤维及纺织品的研究及现状

近十几年来,纳米粒子作为纤维及纺织助剂得到广泛应用,而且向多种纳米粒子复配、多种纤维添加、多种功能复合的方向迅速发展。人们利用纳米粒子开发的功能纤维和纺织品种类繁多,在市场上占有越来越重要的地位。

2.1 抗菌功能

抗菌的目的就是使纤维织物具有杀灭或抑制致病菌的功能,并防止微生物通过纺织品传播,保护使用者免受微生物的侵害。根据杀菌机理的不同,抗菌剂可以划分为以下三种类型:一是无机抗菌剂,如:Ag、Cu、Zn、S、As、Ag⁺、Cu²⁺等;二是光催化抗菌剂,如:纳米 TiO₂、纳米 ZnO、纳米硅基氧化物等;三是以光催化抗菌剂为载体,将其吸附银、铜等离子。纳米抗菌技术在纺织行业的应用领域极为广泛,可开发各种类型的抗菌功能纺织品。如内衣、毛巾、床单、厨房用品等,应用于宾馆、医院、军队、工厂等各个行业,满足人们对健康的要求。

中国石化股份有限公司安庆分公司(以下简称安庆石化)、东华大学及中国纺织科学研究院的科研人员在完成小试、中试和工业化试验后,在安庆石化成功试生产出“高活性纳米抗菌腈纶纤维”,并通过中石化总部专家委员会的鉴定。

在不改变纺丝工艺和纺丝条件的前提下，生产出的腈纶纤维抗菌性能良好，基本物性(力学机械性能、色泽等)符合有关腈纶纤维和纺织品的产品质量标准。经上海市工业微生物研究所检测表明，该种纤维的织物经 50 次洗涤后 24h 抗菌率为 91.6%，具有抗菌性强、上染性好的优点，在国际上处于领先水平[7]。

2.2 防紫外功能

纳米粒子的量子尺寸效应可以对某种波长的光吸收带有“蓝移现象”和“宽化现象”，从而增强了对紫外光的吸收，保证了纤维及纺织品的紫外线屏蔽效果。研究表明，TiO₂、Fe₂O₃、Al₂O₃、SiO₂ 等纳米粒子在 300~400nm 波段具有很好的吸收紫外线能力，而滑石、高岭土、碳酸钙等纳米粒子则具有良好的反射紫外线能力。通常抗紫外线纤维中含有几种组分的复合纳米微粒，对于透明度要求高的防紫外线服装面料，通常添加纳米 ZnO 和 TiO₂ 微粒。防紫外线面料在遮挡紫外线的同时也能对可见光和远红外线起到一定的屏蔽作用。防紫外线产品不仅应用于服装产品，如运动服装、休闲装、衬衣、长短裤等，而且还适宜应用于窗帘、篷布、在户外进行作业的工装等。

天津工业大学用处理后的纳米 TiO₂ 抗紫外线整理剂对 UVA 和 UVB 波段的紫外线都有很好的屏蔽作用，整理后织物的 UPF 值等级由“较好防护”提到“非常优异的防护”，紫外线透过率明显降低，织物的抗紫外线性能得到显著提高[8]。东华大学及上海工程技术大学利用用纳米 TiO₂ 和 ZnO 复合粉体与纤维或纺织品结合，增加了织物表面对紫外线的吸收、反射和散射作用，改善其抗紫外线性能[9]。

2.3 远红外吸收、反射功能

人体每时每刻都在发射红外线，而同时也在吸收红外线。某些纳米粒子，如 Al₂O₃、TiO₂、SiO₂ 和 Fe₂O₃ 等，对中红外线有很强的吸收性能。当服装面料中含有这些粒子时，能有效吸收外界发射及人体释放的中红外线，而不被灵敏的中红外线探测器所发现，用其制作的隐身服装，使穿着者在夜间能实现隐身。有些纳米微粒如 ZrO₂，能有效吸收外界能量并辐射与人体生物波相同的远红外线，使人体皮下组织血流量增加，促进血液循环。

日本对远红外聚酯的研究最多。1996 年已确立了远红外纤维制品的保温性试验方法和对人体的温热特性系列评价方法，对远红外线与生物关系已有了系统的研究。日本三菱人造丝公司将 PTA、EG 和纳米陶瓷粉混合先制成母粒，再与普

通聚酯在 283℃ 下共混纺丝, 制成中空度 21.3%, 蓬松度 153mL/g 的远红外短纤维; 日本可乐丽公司将聚酯和含氧化陶瓷的增塑剂共混纺丝制得远红外纤维; 日本尤尼吉卡公司推出一种太阳- α 远红外涤纶, 其物理机械性能与普通涤纶相似, 具有明显的升温效应, 据报道, 该织物水洗后在相同条件下比普通涤纶快干 30min。

2.4 抗静电功能

合成纤维在加工和使用过程中, 由于静电摩擦会带来很多不便, 特殊行业中, 纤维及纺织品所带来的静电可能还会造成一些安全隐患。在纳米粒子表面进行导电因子的掺杂处理, 使纳米粒子表面形成牢固的导电层, 这种经抗静电材料处理的织物不仅具有持久的导电性, 而且耐酸、碱和气体的腐蚀, 具有良好的抗静电作用。

目前, 已产业化的导电纤维采用的无机抗静电剂有两类: 一类为纳米碳黑, 用纳米碳黑制备抗静电、导电纤维的研究很多, 但由于改性后纤维颜色为黑色, 所以限制了它的应用。另一类为纳米金属氧化物, 如 ZnO、Fe₂O₃、SnO₂、TiO₂ 等, 尤其以 SnO₂ 或 Sb₂O₃ 载于 TiO₂ 表面的粉体抗静电效果最好, 一般这类抗静电剂的电阻率可达 $0 \sim 100 \Omega \cdot \text{cm}$, 特别适合用纺制白色抗静电纤维, 白色抗静电纤维将是今后发展的趋势。

2.5 防电磁辐射功能

电子产品的普及使得电磁辐射对人体健康造成很大威胁。众多的医学研究人员描述了长期接触电磁场的危害, 例如长期接触电磁场, 细胞分裂速度有增加的趋势, 同样也会作用于我们的免疫系统[10]。一些纳米粒子如 In₂O₃/SnO₂、Fe₂O₃、NiO 等能强烈吸收电磁辐射。据报道, 由西安华捷科技发展有限责任公司研制的既可防电磁辐射又可防紫外线辐射的服装面料, 可吸收阻隔 95% 以上的电磁波及同等量的紫外线。

2.6 拒水拒油防污功能

由于纳米粒子的小尺寸效应、表面和界面效应, 纳米粒子表面的原子存在大量的表面缺陷和许多悬挂键, 具有很高的化学活性。纳米粒子高度分散在纱线之间、纤维之间和纤维表面, 它们与粘合剂等纤维表面呈凹凸有致的排列, 形成纳米尺寸的空气薄膜, 使沾污物无法直接渗入纤维, 阻止了油污的进一步渗透, 大大提高了拒水、拒油和防污性能。这类纺织品洗涤时, 可仅用清水洗涤, 不必再使用传统的洗涤剂。用该技术生产的国旗, 不吸灰、不吸水、不褪色。

2.7 抗老化功能

有些纤维不耐日晒,在紫外线的照射下会发生分子链的降解,将纳米紫外线吸收剂均匀分散于高分子材料中,可以利用其对紫外线的吸收作用,防止分子链的降解,从而达到防日晒耐老化的效果。纳米级的 TiO_2 、 SiO_2 、 ZnO 、 ZrO_2 和 Fe_2O_3 等均是优良的抗老化剂,可以明显地提高织物的耐老化性能。

2.8 阻燃功能

大部分合成纤维属于熔融性可燃纤维,对纤维进行阻燃化处理,降低织物在火灾中的危险性,已成为一个广泛关注的研究方向。近年来,国外开发的胶体三氧化二锑具有粒径小(小于 100nm)、易分散、着色强度低的特点,在阻燃纤维的应用中取得了较好的效果[11]。20 世纪 80 年代末至 90 年代初兴起的聚合物/无机物纳米复合材料更是开辟了阻燃高分子材料的新途径,国内外已经研究在聚酯聚合过程中或纺丝熔体中加入纳米层硅酸盐材料来改善聚酯材料的物理机械性能或燃烧性能[12]。

国外用共混法制得的阻燃改性纤维有阻燃粘胶纤维,如美国的 Durvil、奥地利的 Lenzing、日本的 Tufilan;也有阻燃丙纶纤维,如瑞士的 Sandoflam5071。

2.9 自洁净功能

纺织品在人体穿着和使用过程中,不小心会沾水、沾油和其他各种污物,这些污物不仅影响人们的使用,而且会成为微生物繁殖的良好环境。随着人们生活节奏的加快以及生活质量要求的提高,各类运用不同机理研制出的具有自清洁能力的纺织品应运而生。目前,常用的光触媒包括纳米 TiO_2 、 ZnO 、 SiO_2 等。

2004 年,香港理工大学的研究人员将棉布片在 TiO_2 溶液中浸泡 0.5min,然后取出弄干,放入 97°C 烤箱加热 15min,再在沸水中煮 3h 制得自洁净纺织品。当纺织品的表面覆盖一层 TiO_2 的时候,在光照条件下反应可形成诸多活性物质,这些活性物质具有极强的氧化作用,不仅能氧化破坏微生物,而且可将有机污染物完全氧化破坏,从而起到洁净环境和除臭等作用。由于 TiO_2 催化剂只要在阳光下就能永远发挥作用,因此这种自洁净效果可以维持下去。XinJohnH 和 KiwiJ 等采用化学方法将 TiO_2 负载到棉织物上,实验所制备的织物在紫外光照射下,可以对葡萄酒、化妆品、汗渍及咖啡造成的污迹具有自洁净功能。

2.10 变色功能

变色纤维是一种具有特殊组成结构的纤维,当受到光、热、水分或辐射等外

界激化条件作用后,具有可逆自动改变颜色的性能。纤维在一定波长的光的照射下会发生颜色变化,而在另一种波长的光的作用下又会发生可逆变化回到原来的颜色,这种纤维称为光敏变色纤维。具有光敏变色的物质通常是一种具有异构体的有机物,这些化学物质因光的作用产生异构,并生成两种化合物。这些化合物的分子式没有发生变化,但对应的键合方式或电子状态产生了变化,可逆地出现吸收光谱不同的两种状态,即可逆地显色、褪色或变色。美国 Clemson 大学和 Georgia 理工学院等研究机构近年来正在探索光纤中掺入纳米变色染料或改变光纤表面的涂层材料,使纤维的颜色能够实现自动控制。日本松井色素化学工业公司制成的光致变色纤维,在无阳光下不变色,在阳光或 UV 照射下显深绿色。

[14]

3 展望

随着纳米技术的进一步发展,纳米粒子生产成本的降低及功能性纳米粒子品种的增多[15],纳米功能纤维的应用将进一步扩大,其市场需求潜力巨大。现在,我国的化纤生产已具有相当的生产规模和技术实力,完全有能力、有条件进行纳米功能纤维及其技术的研究开发。我们相信不同形态与性能的纳米功能纤维的开发与应用,必将给纺织行业乃至整个轻工业都带来新的生机。但一些问题仍需值得我们去思考和研究:

1) 由于纳米粒子比表面积大,极易聚集成团,且亲水疏油,呈强极性,在有机介质中难以分散。因此,要选择有效的表面改性剂对纳米粒子表面进行处理,降低表面能,改善其同纤维材料的亲和性,提高纺丝流变性和可纺性;

2) 由于纳米粒子尺寸很小,是否会从纺织品上迁移到人体内部对人体健康产生威胁,到目前为止,世界上还没有作为专题来研究纳米功能纺织品的安全性问题,更缺乏相关的安全性评价体系及检测标准,使人们在应用纳米功能纺织品时存在一定的顾虑[16];

3) 目前我国研究院所和高等院校在纳米功能纤维成形与应用方面的研究已取得较大成绩,但总体来说还停留在实验室阶段,离产业化还有很长一段路要走;

4) 由于我国功能纤维及纺织品起步比较晚,产品又缺少相关的国际、国家或行业标准,全国大都处于摸索阶段检验,迄今为止,全国还没有承担检验各种功能纤维及纺织品的国家级检测机构。