

• 分析探讨 •

溶胶-凝胶法织物表面改性

王潮霞¹, 陈水林²

(1. 江南大学 纺织服装学院, 江苏 无锡 214122; 2. 东华大学 化学与化工学院, 上海 200051)

摘要 为了改变织物的表面性能并赋予其新的功能, 采用溶胶-凝胶法将 β -环糊精锚固在织物表面。探讨了偶联剂、环糊精对溶胶-凝胶溶液稳定性的影响, 温度和稀释比与凝胶形成的关系, 同时分析了环糊精添加方式与织物上锚固环糊精的数量与牢度的关系。结果表明, 偶联剂浓度不宜超过 0.05 mol/L, 凝胶化过程较适合的温度在 80 ~ 120 °C 之间, 织物上锚固的环糊精可以赋予织物储香功能。

关键词 β -环糊精; 溶胶-凝胶法; 表面改性; 织物

中图分类号: TS 195.59 文献标识码: A 文章编号: 0253-9721(2005)04-0024-03

Surface modification of fabric by sol-gel method

WANG Chao-xia¹, CHEN Shui-lin²

(1. College of Textile and Garment, Southern Yangtze University, Wuxi, Jiangsu 214122, China;

2. College of Chemistry and Chemical Engineering, Donghua University, Shanghai 200051, China)

Abstract β -cyclodextrin was anchored on fabric by sol-gel method in order to modify surface property and impart fabric new function. The effects of coupling agent and cyclodextrin on stability of sol-gel solution were discussed. The relations between temperature, dilution ratio and gel forming were presented, and the relations between the addition method, the quantity and fastness of β -cyclodextrin to be anchored on fabric were analyzed. As a result, when the dosage of coupling agent was no more than 0.05 mol/L and the adaptive temperature was between 80 ~ 120 °C, cyclodextrin anchored on fabric may impart fabric fragrance-depositing property.

Key words β -cyclodextrin; sol-gel method; surface modification; fabric

溶胶-凝胶法是织物表面改性的一种新技术。它采用无机盐或有机化合物如醇盐(即金属烷氧基化合物)为前驱物, 将前驱物溶于溶剂(水或有机液体)中, 通过在溶剂内发生水解或醇解作用形成溶胶, 然后涂敷于基质并经蒸发干燥从溶胶转变为凝胶^[1-4]。本文利用环糊精独特的分子结构, 采用溶胶-凝胶法将其锚固在织物表面, 赋予织物“巢栖”效应, 以期形成新型医疗功能^[5]。

1 实验部分

1.1 仪器和药品

UV-3000 紫外分光光度计, 日本岛津; 奥式粘度计, 上海玻璃仪器厂; DHG-9070A 型电热恒温鼓风干燥箱, 上海精密实验设备有限公司; PHS-25 型 pH 计, 上海雷磁仪器厂; BME100L 高剪切混合乳化机, 上海威宇机械电子有限公司。环糊精, 正硅酸乙酯

(TEOS), 乙醇, 盐酸, 上海试剂化学公司; 偶联剂 3-缩水甘油醚基三甲氧基硅烷(GPTMS), 张家港化学助剂厂。

1.2 方法

1.2.1 浸涂液的制备 将一定量的乙醇、正硅酸乙酯(TEOS)、3-缩水甘油醚基三甲氧基硅烷(GPTMS)、环糊精(CD)、催化剂和水按比例混合, 在恒温振荡器上震荡 6 ~ 8 h, 然后静置待用。

1.2.2 织物上环糊精含量的测定 准确称取一定量处理后的织物, 将其置于配置的 PP 缓冲液中, 在 UV-3000 紫外分光光度计上测其吸光度, 再根据标准曲线进行换算。

1.2.3 织物改性处理 将织物在浸涂液中放置 10 ~ 20 min 或在轧车上二浸二轧, 然后在 80 ~ 120 °C 烘干 5 ~ 10 min。

1.3 浸涂液组成配方

表 1 为浸涂液组成配方。

表 1 浸涂液组成配方

配方	GPTMS/g	TEOS/g	乙醇/mL	盐酸/mL	CD/g	水/mL
1 [#]	23.7	20.8	116	40	1	无
2 [#]	23.7	20.8	116	40	1	36
3 [#]	23.7	20.8	116	40	1	72
4 [#]	11.8	10.4	116	40	1	无
5 [#]	11.8	10.4	116	40	1	36

2 结果与讨论

2.1 偶联剂用量对稳定溶胶形成的影响

偶联剂3-缩水甘油醚基三甲氧基硅烷(GPTMS)的加入可以提高体系的反应性能,减少凝胶化过程,同时还可以增加溶胶处理织物的牢度和对环糊精的锚固能力,该体系改性织物表面的原理见图1。偶联剂用量如果过大,不仅增加成本还会使体系的聚合度增长过快,使溶胶体系不稳定,因此分析了偶联剂用量与溶胶稳定性的关系,实验结果见表2。

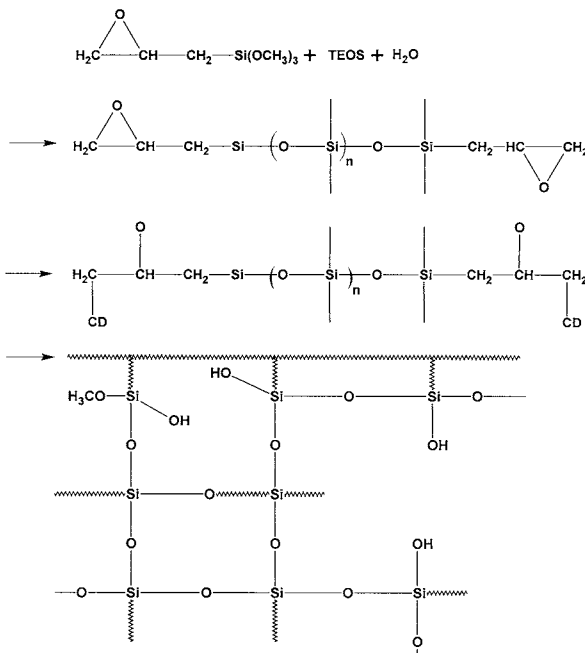


图 1 溶胶-凝胶法织物表面改性原理示意图

表 2 偶联剂用量对溶胶溶液稳定性的影响

偶联剂用量/ (mol·L ⁻¹)	放置时间/d								
	1	5	10	15	20	25	30	35	40
0.004	透明	透明	透明	透明	透明	透明	透明	透明	透明
0.010	透明	透明	透明	透明	透明	透明	透明	透明	透明
0.050	透明	透明	透明	透明	透明	浑浊	浑浊	浑浊	浑浊
0.100	透明	透明	透明	浑浊	浑浊	浑浊	浑浊	浑浊	浑浊

偶联剂用量直接关系到3-缩水甘油醚基三甲氧基硅烷的环氧基水解后形成羟基的数量,即影响着整个体系的交联度和聚合度以及溶胶粘度。偶联剂

用量增大,缩聚物的交联度和聚合度增加,溶胶的粘度也相应增加。偶联剂浓度不宜超过0.050 mol/L。

2.2 温度对织物凝胶形成的影响

溶胶可以在室温下放置较长时间而不成为凝胶,随温度的升高,凝胶化的时间会明显缩短。温度对织物凝胶形成的影响见表3。

表 3 温度与凝胶化时间的关系

温度/℃	凝胶化时间	温度/℃	凝胶化时间
20	45 d	100	6 min
40	2 d	120	5 min
60	25 min	140	4.5 min
80	10 min		

从表3看出,温度与凝胶化时间关系密切,凝胶化时间完全可以根据需要通过控制温度去实现。当温度提高到80℃,体系中乙醇挥发,使体系中各组分的浓度迅速升高,凝胶化过程加快。当温度提高到100℃时,体系中各组分浓度由于水的快速蒸发而继续提高,进一步加快凝胶化过程。从实验结果来看,同时考虑到织物的耐热性能,凝胶化过程比较适合的温度应该在80~120℃之间。

2.3 稀释比对织物凝胶形成的影响

溶胶溶液配制后,对织物进行处理。当溶胶溶液浓度较大时直接处理织物因上胶量大,织物的手感会很僵硬,这时需要对溶胶溶液进行必要的稀释再处理织物。稀释比例过小,手感达不到要求;稀释比例过大,难以满足溶胶对环糊精的锚固效果。因此,溶胶溶液处理织物的稀释比例必须适当,实验结果见表4。

表 4 溶胶溶液稀释比例与织物手感的关系

稀释比例	织物手感	稀释比例	织物手感
1:1	硬	1:8	柔软
1:2	较硬	1:10	柔软
1:4	尚可	1:12	柔软
1:6	尚可		

从织物手感的要求出发,合适的稀释比例应该大于1:4。

2.4 织物上环糊精含量与溶胶组分的关系

溶胶溶液由硅烷偶联剂GPTMS、TEOS、乙醇、盐酸、水组成,此外还含有环糊精。这些组分的用量不同会影响织物上锚固环糊精的数量和效果。在溶胶溶液稳定性实验基础上,选择5种配方来测试溶胶组分与织物上环糊精含量的关系,结果见表5。

从表5看出,溶胶处方含量不同织物上环糊精的数量也不相同。在相同盐酸和水含量条件下,硅

表 5 溶胶组成对织物上环糊精含量的影响 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$

编号	环糊精含量	编号	环糊精含量
1 [#]	170.3	4 [#]	156.8
2 [#]	176.4	5 [#]	159.1
3 [#]	163.8		

烷偶联剂 GPTMS 和 TEOS 用量越高,织物上锚固环糊精的数量也越大。水的用量不同,水解程度不一样,织物锚固环糊精的量也不同。优选出的合适配方为 2[#] 处方。

2.5 织物上环糊精含量与织物处理方式的关系

用溶胶-凝胶法将环糊精锚固在织物上,环糊精添加采用后添加法,可以有 2 种方式,方式 1 是在溶胶稀释时将环糊精溶液作为稀释液加入;方式 2 是将织物浸轧环糊精溶液,然后用溶胶溶液来固着。选择未加环糊精的 2[#] 配方分别用方式 1、2 做对比实验,测得织物上环糊精的含量分别为 119.6、176.4 mg/g 。因此,方式 2 比较可取。因方式 1 中将环糊精溶液作为稀释液直接加入溶胶溶液时,极易破坏溶胶的稳定性,因此,这种方法处理的织物上环糊精含量也相对较少。

2.6 织物表面环糊精耐洗性能分析

溶胶-凝胶法锚固环糊精的耐洗性能比较结果见表 6。

表 6 溶胶-凝胶法处理织物环糊精耐洗性能 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$

处理方法	处理后	洗 1 次	洗 5 次	洗 10 次	洗 15 次	洗 20 次	洗 25 次
方式 1	119.6	88.2	40.9	13.5	7.6	1.8	0.6
方式 2	176.4	116.8	67.3	35.8	10.1	3.7	1.1

从表 6 看出,不同的处理方式得到的“巢栖”织物耐水洗性能差别很大。采用将织物浸轧环糊精溶液,然后用溶胶溶液来固着的方法环糊精耐洗性能比较好。

2.7 织物留香性能的主观评价

为了分析采用溶胶-凝胶法将环糊精锚固在织物上赋予的“巢栖”效应,将处理后的织物浸泡于具有医疗保健作用的薰衣草香精和迷迭香香精的水溶液(0.1 g/L)中,放置 24 h,取出后自然晾干,并进行主观评价,其结果见表 7。

从表 7 看出,采用溶胶-凝胶法将环糊精锚固在织物上,然后进行浸香,芳香织物放置 30 d 后进入幽香期。而未经处理的织物留香时间只有 5 d。因

此,采用溶胶-凝胶法可以有效实现环糊精在织物上的锚固,赋予织物“巢栖”效应。

表 7 织物留香性能的主观评价

放置时间/d	未处理织物	香精类型	
		薰衣草香精	迷迭香香精
5	+	++++	++++
10	--	+++	+++
15	--	++	++
20	--	++	++
25	--	+	+
30	--	+	+

注:++++ 气味很强;+++ 气味强;++ 气味中等;+ 气味弱;+ 气味很弱(幽香);-- 无味。

3 结 论

偶联剂用量影响整个体系的交联度和聚合度以及溶胶粘度。偶联剂用量增大,缩聚物的交联度和聚合度增加,溶胶的粘度也相应增加。偶联剂用量不宜超过 0.05 mol/L。温度与凝胶化时间关系密切,通过控制温度可以决定凝胶化时间。考虑到织物的耐热性能,凝胶化过程比较适合的温度应该在 80~120 $^{\circ}\text{C}$ 之间。考虑织物手感的要求,溶胶溶液处理织物时合适的稀释比例应该大于 1:4。

采用溶胶-凝胶法将环糊精锚固在织物上,将织物浸轧环糊精溶液后用溶胶溶液来固着,该方法简便,水洗性能较好;在溶胶稀释时将环糊精溶液作为稀释液来加入,极易破坏溶胶稳定性,不易采用该法。织物留香性能的主观评价结果表明采用溶胶-凝胶法可以有效实现环糊精在织物上的锚固,赋予织物“巢栖”效应。

参考文献:

- [1] Textor, Bahners Th, Schollmeyer E. Surface modification of textile fabrics by coatings based on the sol-gel process [J]. *Melliand Textilber*, 1999, 80(10): 229 - 230.
- [2] Mahktig B, Botcher H. Refining of textiles by nanosol coating [J]. *Melliand Textilber*, 2002, 83(3): 213.
- [3] Knittel D, Schollmeyer E. Technologies for a new century: surface modification of Fibres [J]. *Journal Textile Institute*, 2000, 91(3): 151 - 161.
- [4] Alain C, Pierre. Introduction to Sol-gel Processing [M]. London: Kluwer Academic Publishers, 1998. 347 - 357.
- [5] 王潮霞, 陈水林. 芳香疗法及其在纺织品上的应用 [J]. *印染* 2001, 27(8): 40 - 42.