

负离子纤维制备工艺与检测方法的研究进展

丁慧慧^{1,2} 蒋孝峰¹ 张技术^{2*}

(1.苏州大学纺织与服装工程学院,苏州 215006;

2.常熟理工学院艺术与纺织服装工程学院,苏州 215500)

摘 要 负离子纤维作为一种新型功能性纤维,因其环保和保健功效受到人们的关注。在介绍负离子的产生原理与功效的基础上,重点阐述了国内外对负离子纤维添加剂、生产工艺和检测方法的研究现状及未来发展趋势。

关键词 负离子纤维,制备工艺,检测方法,发展趋势

Research progress of preparation process and test method of anion functional fiber

Ding Huihui^{1,2} Jiang Xiaofeng¹ Zhang Jishu²

(1.School of Textile & Clothing,Soochow University,Suzhou 215006;2.School of Art,

Textile & Garment Engineering,Changshu Institute of Technology,Suzhou 215500)

Abstract As a new type of functional fiber, anion fiber attracts the public's attention because of its environmental protection and health care's function. Based on the introduction of the principle and efficacy of anion, the research status and future development trend of negative ion fiber additives, production technology and detection methods at home and abroad were described in detail.

Key words anion fiber, preparation process, test method, development trend

在环境评价系统中,空气负离子浓度被列为衡量空气质量优劣的重要指标^[1]。20 世纪,负离子被发现并被证明其对人体的功效,如 1982 年 Inbar 等^[2]发现在炎热环境中负离子能显著降低运动时的心率和温度。从 21 世纪起,对负离子作用的研究越发具体,如 2004 年 Tomoko 等^[3]验证了负离子对提高人们睡眠质量的作用。但由于现代工业发展所带来的污染,如工业中废气、生活中尾气的排放等使环境中负离子的浓度逐渐降低。

负离子功能纤维是只具有负离子发生功能的纤维的统称。1986 年,日本东京大学的中村辉太郎和久保哲治郎,将电气石加工成超微晶粒($0.1\mu\text{m}$)掺入化纤纺丝液中,制成具有释放负离子功能的纤维,揭开了负离子技术在纺织品上应用的序幕。此后,越来越多的研究证明负离子面料具有抗菌、抑菌、吸附有毒气体的作用,因此被广泛用于服装和家居产品中^[4],改善人体周围和室内的空气质量。此外,21 世纪初,Kiyoshi 在碳纤维中加入电气石用作建筑支撑材料,在室内放射负离子营造舒适的氛围,从而打

开了负离子纤维在建筑领域的应用。由于负离子纤维的丰富性能,在医学上也多有应用,除了用于病房中床铺、窗帘之类以外,Zhang 等^[5]还设计出电气石改性聚左旋乳酸-己内酯(PLCL)纤维,用于制造人造血管以抵抗血栓的形成,直接用于人体疾病的治疗。负离子与纤维结合的材料在各领域都表现出了较好的应用效果,有助于改善、提高人们的生活质量。

本文基于负离子的诸多功能与应用,综述了负离子功能纤维制备相关的要素(包括生产原料和生产工艺研究现状),及其现有的评价标准等,并展望了负离子功能纤维的研究方向,以期为负离子功能纤维的研发提供参考。

1 负离子的产生原理

空气主要由氧气和氮气组成,气体分子受到射线、Lenard 效应、植物的尖端放电和光电效应、其他大气环境中的闪电、雷暴,以及其他形式的放电现象,包括雨水的分解、电气石和一些无机氧化物复合

作者简介:丁慧慧(1994-),女,硕士研究生,主要研究方向为负离子面料。

联系人:张技术。

粉体、稀土复合盐等激发发生电离,脱离的电子附着在气体分子或原子上,特别容易与氧和水分子结合,使其带有负电荷而形成空气负离子^[6]。

空气中的正、负离子按照迁移率的大小分为大、中、小3种离子,其中只有小粒径负氧离子具有良好的生物活性,可以有效的进入人体发挥生物效应。据验证,空气负离子粒径越小,对空气的净化效果越好^[7]。

2 负离子纤维的制备工艺

负离子生产技术分为有源和无源两种。有源负离子技术来源于自然界中的放电现象,其核心是通过人工高压放电,电离空气或水分,生成负离子,但同时也会带来其他有毒气体,并且需要借助外界能源。因此,目前业界将关注点转移到了无源技术研究上,将自然界中具有放射性的无机物(电气石、光触媒等)添加到各种基材(涂料、纤维等)中,使其附带永久发射负离子的功能。

另外,负离子纤维有两类:一种是天然纤维本身带有释放负离子功能,如竹、棉、大豆蛋白、蚕丝等天然纤维,但其负离子释放量较小;另一种是借助表面改性、合成等技术,将具有放射性的添加剂在化纤纺丝或改性时加入到纤维中,从而制成负离子功能纤维。

2.1 添加剂种类

2.1.1 电气石

电气石是常用的负离子纤维添加剂,为一类环状硅酸盐矿物,其晶体结构属三方或六方晶系,特殊的晶体结构使其在晶体内部结构受到外界温度、压力变化或自发极化效应下,形成压电效应和热释电效应,使电气石表面产生电荷,电离空气分子,从而形成负离子。迄今,电气石仍然是世界上唯一自身带永久性电极的已知矿物,在许多国家和地区均有分布。我国电气石资源丰富,但是其潜在的经济利用价值尚未得到充分发挥^[8]。并且电气石属非再生资源,成分复杂,无法得到纯度较高的电气石。因此,找到一种可再生的替代物质,成为人们新的研究方向。

2.1.2 光触媒

光触媒是一种以纳米级 TiO_2 为代表的具有光催化功能的光半导体材料的总称。 TiO_2 根据晶系的不同被分为有3种类型,其中只有锐钛型 TiO_2 具有光触媒活性,当其接受波长约400nm以下的紫外线照射时,能引发光触媒反应,表面形成很强的氧

化力,从而产生负离子,可用于分解活菌、恶臭等有机物^[9],具体原理如图1所示。

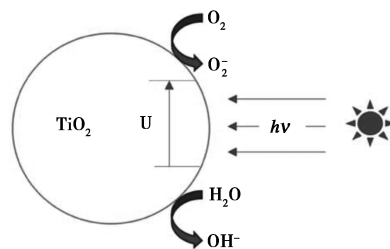


图1 锐钛型 TiO_2 表面氧化还原反应示意图

2.1.3 海底沉积物、海藻炭等

海底沉积物、海藻炭等为无机系多孔物质,具有永久自发电极,当外界温度和压力有微小变化时,能使其周围空气发生电离^[8]。如日本在珊瑚化石的粉碎物、糖类、酸性水溶液中加上规定的菌类,在较高温度下长时间发酵制成矿物质原液,再将其涂覆在纤维上。一般而言,只要使用15%~30%的海藻炭纤维就可以得到良好的远红外线放射效能^[10]。朱晓娟^[11]采用海藻炭纤维与其他纤维混纺,开发出具有良好的远红外线放射与产生负离子的功能海藻炭纤维高档家纺面料,负离子释放量最低为3000个/ cm^3 。

由于海藻类纤维的原料属于天然材料,污染小,因而受到广大消费者的青睐。

2.1.4 其他

为替代或充实添加剂的种类,可通过不同添加剂或者复合的方式改善负离子的放射量。如日清纺公司利用含钍或镭元素的放射性元素的矿石微细粉末,用特殊技术施加在纤维上,开发了负离子纺织品“Ionage”。陈志等^[12]在制备聚对苯二甲酸乙二醇酯/锗复合纤维中发现,当锗含量增加至3%时,负离子发射量达到1470个/ cm^3 ,法向远红外发射率达到最大值0.9,12h内复合纤维对金黄色葡萄球菌的抑菌率达到97.8%。

2.2 生产工艺

负离子功能纤维主要通过表面涂覆、共混和共聚3种方法制得。

2.2.1 表面改性法

表面改性主要有涂层、浸渍和喷雾3种方式,就是将配制好的负离子整理剂分别通过范德华力、涂层剂与织物交联成膜粘接在纤维表面。其中负离子的放射量受到不同的原料、配比和改性方式的影响,特别是整理剂的配制和具体的改性方式成为人们重点研究的方向。在近期的表面处理研究中,董晓雯

等^[13]利用硅溶胶-凝胶法对棉袜进行二浸二轧整理,并证明通过这种方法制备的产品可有效抑制棉袜穿着过程中皮肤上菌落的代谢及繁殖,此方法工艺简单、工艺过程自清洁,在功能纺织品整理方面有广阔的应用前景。

2.2.2 共混纺丝法

共混法主要是将负离子添加剂混合在喷丝液中,再经静电或熔融法制得负离子纤维。在运用熔融纺丝制得负离子纤维后,负离子分体多被包裹在纤维内部。为增加粉体与空气的接触面,罗金琼^[14]采用 NaOH 溶液对纤维进行表面改性,分别探讨了碱液浓度、反应温度、反应时间对纤维表面形貌的影响,并证明在 65℃ 下,用 9% NaOH 溶液处理 4h 的纤维具有最大静态负离子释放量(557 个/cm³),改性后纤维比未改性纤维的负离子发射量有了显著提高。

2.2.3 共聚法

共聚法制备负离子纤维是将释放负离子的粉体加入纤维聚合过程中,属于化学反应,制成负离子切片后熔融纺丝获得成品。张凯军等^[15]利用共聚法将负离子远红外粉体加到聚对苯二甲酸与乙二醇中,制成负离子聚酯切片,再进行熔融纺丝制备功能性阻燃负离子纤维。研究发现,该阻燃负离子纤维动态负离子发射量为 1030 个/cm³,且 1.56dtex 纤维比 4.50dtex 纤维具有更好的力学性能和更高的负离子释放量。

经总结比较出不同生产方法所得到纤维的特性,如表 1 所示。

表 1 不同工艺的特点比较

方法	纤维特征	耐久性	工艺	成本	运用
涂覆法	不均匀	差	简单	低	国内多采用此法
共混法	均匀	好	较复杂	高	广泛
共聚法	均匀	好	复杂	高	国内运用较少,多用在国外

在纤维的生产中,对负离子添加剂的粒径有一定的要求。粒径过大的负离子粉体在配制整理液的过程中无法在溶剂中稳定均匀分散,会直接沉积,因此在制备中难以控制浓度,无法正常制备,所以需要纳米级别的粉体。一定范围内的粉体粒径越小,纤维负离子发射量越大。但粉体粒径过小又容易产生团聚现象,在纤维中也无法均匀分散,从而影响纤维负离子发射量。为解决以上问题,在制备过程中需多加入不同种类、不同配比的分散剂^[16],使无机粉

体与其他物质间发生吸附、包裹或化学键合作用,从而提高负离子整理液的分散性。

另外,混练有矿石等物质的纤维强度与矿石的粒度分布和掺混率有很大关系,为保证纤维强度,添加剂粒径需在 3μm 以下^[17]。

3 检测方法

自 2000 年以来,国内学者一共提出 7 种方法测试负离子的发射量,分别为静置法、手搓法、负离子测定室法、负离子测试箱法、平摩式测试法、悬垂摆动式法和 FCL 法。虽然方式各异,但其本身原理相同,如图 2 所示。

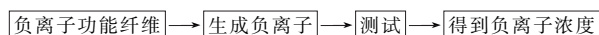


图 2 负离子纤维检测原理

目前对纺织材料负离子发生量的测试及评价方法,我国新发布了 GB/T 30128—2013《纺织品负离子发生量的检测和评价》,规定了采用摩擦法测定纺织品动态负离子发生量的实验方法,并给出了评价。通过对 7 种方法的分析,张小霞等^[18]得出了以下结论:(1)开放式方法易受环境影响,所得数据有误差;(2)加入动力装置,装置的选择标准、使用方法会成为新的问题;(3)实验数据与事实数据不对等;(4)同一种测试方法因受到某些因素的影响(如受测体摆放位置、测试时长等),会导致测试结果不准确。另外,王利民等^[19]根据数学模型判断环境内负离子数量,对基于国家标准的数学模型进行优化,并采用差异演化算法拟合,研究结果表明该模型对放电过程的拟合效果有较大的改善。

在实际研究中,也可以参照具体应用模拟测试环境。如在董晓雯等^[13]的研究中,通过测定细菌的繁殖数目来研究面料的防臭效果。邢铁玲等^[20]为制备出性能优异的车内装饰面料,在负离子测试中模拟了汽车实际运行状态,来研究振动对负离子释放量的影响。

4 结语

目前负离子添加剂发展滞后,生产工艺不够成熟,应用还较少。而且研发的负离子功能纤维的负离子释放能力有限,在使用或染色整理加工中会出现衰退。为生产性能更为优质的负离子纤维,未来的研究方向主要集中在持续发射有效负离子释放量上,提高开发生产能力,结合应用研制出性能更为优良的纤维。针对目前存在的诸多问题,负离子功能

纤维可以向以下几个方面拓展:

(1)添加剂的研究。一方面可以寻找更为优质的矿石,但地区的不同,同中矿石的成分也会发生变化,具有不可控制的自然因素;另一方面,在现有的添加剂中进行更为深入的探索,如研究添加剂的粉体粒径、添加量、复合添加剂配比,以及进行添加剂改性等。

(2)检测方法。负离子纤维的检测方法仍待确定,检测中需要控制的主要因素、检测用的仪器设备,如测试仓、离子检测仪等都需要做进一步研究。

随着大健康时代的到来,人们对健康的关注程度越来越高,负离子功能纤维的研究必须紧跟时代步伐,不断深入,负离子功能产品也将表现出更高的经济价值和广阔的市场前景。

参考文献

- [1] 中国气象学会.第34届中国气象学会年会 S9 大气成分与天气气候变化及环境影响论文集[C].郑州:王云,2017.
- [2] Inbar O, Rotstein A, Dlin R, et al. The effects of negative air ions on various physiological functions during work in hot environments[J]. Int J Biometeorol, 1982, 6: 153-156.
- [3] Tomoko Wakamura, Maki Sato, Akihiro Sato, et al. A preliminary study on influence of negative air ions generated from pajamas on corebody temperature and salivary IgA during night sleep[J]. International Journal of Occupational Medicine and Environmental Health, 2004, 17(2): 295-298.
- [4] Zhao X, Li Y, Hua T, et al. Low-resistance dual-purpose air filter releasing negative ions and effectively capturing PM_{2.5} [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2017, 9(13): 12054-12063.
- [5] Zhang H, Li P, Hui N, et al. PLCL electrospun fibers improved with tourmaline particles to prevent thrombosis[J]. Journal of Controlled Release, 2017, 44.
- [6] 王薇,余庄.中国城市环境中空气负离子研究进展[J].生态环境学报, 2013, 22(4): 705-711.
- [7] 长门研吉.大气イオンの化学組成[J].静電気学会志, 1999, 23(1): 37-43.
- [8] 林森,孙仕勇,申珂璇,等.电气石的环境功能属性及其复合功能材料应用研究[J].材料导报, 2017, 31(13): 131-137.
- [9] 赵家祥.日本光触媒织物的发展[J].产业用纺织品, 2002(2): 1-4.
- [10] 张玉海.海藻纤维在纺织领域的研究进展[J].化纤与纺织技术, 2013, 42(3): 26-29.
- [11] 朱晓娟.海藻炭/棉混纺纱与桑蚕丝交织家纺面料的开发[J].上海纺织科技, 2017, 45(4): 38-40.
- [12] 陈志,孙聪,朱亚楠,等.熔融纺丝制备的 PET/锗复合纤维:负离子释放性能、远红外辐射性能及抗菌性能[J].材料导报, 2018, 32(8): 1333-1337.
- [13] 董晓雯,谢维斌,杜鹃,等.棉袜的硅溶胶-凝胶防臭整理及防臭效果细菌培养验证[J].印染助剂, 2012, 29(10): 19-22.
- [14] 罗金琼.功能型聚酯短纤维的制备及其释放负离子能力研究[D].秦皇岛:燕山大学, 2016.
- [15] 张凯军,李青山,罗金琼.负离子功能聚酯短纤维的制备及表征[J].功能材料, 2017, 48(9): 9184-9188.
- [16] 胡应模,陈旭波,汤明茹.电气石功能复合材料研究进展及前景展望[J].地质前缘, 2014, 21(5): 331-337.
- [17] 黄汉生.能产生负离子的 PET 纤维[J].高科技纤维与应用, 2000(1): 48.
- [18] 张小霞,吴虹晓,李云,等.纺织品负离子发生量测试方法研究[J].丝绸, 2016, 53(10): 17-22.
- [19] 王利民,康洪波,王彦勋.负离子测试设备电荷容量衰减模型优化分析[J].电源技术, 2011, 35(1): 89-90.
- [20] 邢铁玲,徐霞,盛家镛,等.纳米负离子汽车内装饰面料的制备及其性能[J].纺织学报, 2012, 33(3): 78-82, 88.
- 收稿日期: 2018-10-02
- ~~~~~
- (上接第 45 页)
- [27] Zhu H C, Shen Z M, Tang Q L, et al. Degradation mechanism study of organic pollutants in ozonation process by QSAR analysis[J]. Chemical Engineering Journal, 2014, 255: 431-436.
- [28] Tokarský J, Matějka V, Neuwirthová L, et al. A low-cost photoactive composite quartz sand/TiO₂ [J]. Chemical Engineering Journal, 2013, 222: 488-497.
- [29] Praus P, Svoboda L, Tokarský J, et al. Core/shell CdS/ZnS nanoparticles: molecular modelling and characterization by photocatalytic decomposition of methylene blue[J]. Applied Surface Science, 2014, 292: 813-822.
- [30] 吴一敏,李硕,李春义. Li 含量对 Li/MgO 丙烷氧化脱氢制烯烃反应催化性能的影响[J].燃料化学学报, 2016, 44(11): 1334-1340.
- [31] Xiao B B, Zhu Y F, Lang X Y, et al. Al₁₃@Pt₄₂ core-shell cluster for oxygen reduction reaction[J]. Scientific Reports, 2014, 4: 5205.
- [32] Cheng C, Zhang X L, Yang Z X, et al. Cu₃-cluster-doped monolayer Mo₂CO₂ (MXene) as an electron reservoir for catalyzing a CO oxidation reaction[J]. Applied Materials & Interfaces, 2018, DOI: 10.1021/acsami.8b12318.
- [33] 李赏,朱广文,邱鹏,等. Co₃O₄/C 催化还原反应的活性及机理[J].催化学报, 2011, 32(4): 624-629.
- [34] 刘子传,郑经堂,赵东风,等. TiO₂ 禁带宽度和光吸收系数对其光催化性能的影响[J].发光学报, 2012, 33(12): 1330-1334.
- [35] 王庆宝,张仲,徐锡金,等. N、Fe、La 三掺杂锐钛型 TiO₂ 能带调节的理论与实验研究[J].物理学报, 2015, 64(1): 017101.
- [36] Li S L, Chen Y C, Shi Q K. First-principles study of Mn-S co-doped anatase TiO₂ [J]. Materials Research Express, 2018, 5(4): 045005.
- 收稿日期: 2019-07-22
修稿日期: 2019-09-10