

纺织染整助剂

氧化石墨烯对蚕丝的紫外线防护整理

曹机良, 李诗宇, 仇旭霏, 周文丽, 魏梦茹

(河南工程学院 化工与印染工程学院, 河南 郑州 450007)

摘要: 采用氧化石墨烯 (GO) 对蚕丝织物进行了紫外线防护整理, 再对浸渍吸附 GO 的蚕丝织物 (蚕丝-GO) 进行还原得到了还原氧化石墨烯 (RGO) 整理蚕丝织物 (蚕丝-RGO)。考察了蚕丝-GO 和蚕丝-RGO 的紫外线防护性能, 并测试了蚕丝-RGO 的抗紫外耐久性。采用 SEM 和拉曼光谱对蚕丝-RGO 进行了表征。结果表明, 蚕丝-RGO 最佳制备工艺为: GO 质量浓度为 0.5 g/L, 还原剂保险粉质量浓度为 1 g/L, 还原温度 75 °C, 还原时间 5 min。在上述条件下, 蚕丝-RGO 的 UPF 值为 44.99, 具有优异的紫外线防护效果; 相同条件下, 蚕丝-RGO 的紫外线防护性能优于蚕丝-GO。经多次水洗后, 蚕丝-RGO 抗紫外性能略微降低, 其优异的耐久性归因于沉积在蚕丝织物表面的 RGO 与蚕丝间的相互作用。

关键词: 氧化石墨烯; 蚕丝; 抗紫外性能; 还原; 浸渍; 纺织染整助剂

中图分类号: TS195.5 **文献标识码:** A **文章编号:** 1003-5214 (2022) 07-1481-06

UV protective finishing of silk fabric with graphene oxide

CAO Jiliang, LI Shiyu, QIU Xufei, ZHOU Wenli, WEI Mengru

(School of Chemical and Dyeing Engineering, Henan University of Engineering, Zhengzhou 450007, Henan, China)

Abstract: Finishing of silk fabric with graphene oxide (GO) for UV protection was first carried out, and the dipped and adsorbed GO silk fabric (silk-GO) was reduced to obtain reduced graphene oxide (RGO) finishing silk fabric (silk-RGO). Next, the UV protection performance of silk-GO and silk-RGO was investigated, while the UV protective durability of silk-RGO was also tested. Silk-RGO was characterized by SEM and Raman spectrum. The results showed that the optimum conditions for UV protective finishing process were as the following: GO mass concentration of 0.5 g/L, sodium hydrosulfite mass concentration of 1 g/L, reduction temperature of 75 °C, and time of 5 min. Under the above-mentioned conditions, silk-RGO had excellent UV protection effect with a UPF value of 44.99. The UV protection performance of silk-RGO, which almost remained unchanged even after several times of washing, was better than that of silk-GO at the same conditions. The excellent durability of silk-RGO was attributed to the interaction between the RGO deposited on the surface of the silk fabric and the silk.

Key words: graphene oxide; silk; anti-UV performance; reduction; dipping; dyeing and finishing auxiliaries

随着人们生活水平的提高, 对服装面料的舒适性和功能性提出了更高的要求^[1]。遮体和保暖已经不再是服装面料的唯一要求, 穿着舒适性、功能性成为服装面料的迫切需求^[2]。在众多的纺织品功能整理中, 夏季轻薄面料的紫外线防护整理一直是研究的热点^[3]。蚕丝因其吸湿性和亲肤性好, 是深受广大消费者喜爱的服装面料, 在中国已经有几千年

的历史。但蚕丝属于蛋白质纤维, 蛋白质在紫外光的照射下容易变性泛黄, 且大多数蚕丝面料质地轻薄无法阻挡紫外线的透过, 故蚕丝织物的紫外线防护整理非常关键^[4]。目前, 用于纺织服装的紫外线整理剂有紫外吸收剂和紫外散射剂两种类型, 其中, 紫外吸收剂为水杨酸类、二苯甲酮类、苯并三唑类等有机化合物, 紫外散射剂为纳米二氧化钛、纳米

收稿日期: 2021-12-20; 定用日期: 2022-02-23; DOI: 10.13550/j.jxhg.20211302

基金项目: 全国大学生创新训练计划项目 (202111517003); 河南省高等学校重点科研项目 (21A540001); 河南省科技攻关计划项目 (202102210239)

作者简介: 曹机良 (1982—), 男, 博士, 副教授, E-mail: caojiliang301@163.com。

氧化硅等无机物。当前市售紫外线整理剂一般为无色，可以单独进行紫外线整理的化学品，也有的整理剂与染料同浴染色进行抗紫外加工整理。

石墨烯是近年来研究的热点，其具有优异的导电和导热性，是一种优异的二维碳材料^[5-10]。当前研究的热点是石墨烯的导电和导热性，以及其作为智能可穿戴服饰、防寒服等方面的应用，而对于石墨烯的抗紫外、抗菌、阻燃等其他方面的性能研究相对较少^[11-13]。石墨烯作为蚕丝织物的紫外线整理剂最大的优势是在赋予织物优异的紫外线防护性能的同时，可使织物获得灰黑色颜色，无需再对织物进行染色加工。高丽枝^[14]采用后整理涂层法制得抗紫外蚕丝，用硅烷偶联剂 KH570 和纳米二氧化硅进行共同整理，该方法采用无机纳米紫外散射剂和黏合剂 KH570 对蚕丝进行防紫外线整理，可使织物获得抗紫外能力，但操作不当易造成织物手感粗糙。陈垒等^[15]采用天然色素荆芥对蚕丝进行染色和抗紫外一浴整理，该方法可使织物同时获得染色和抗紫外功能，但处理 pH 为强酸性 (pH=1.98)，处理温度较高 (100 °C)，同时由于采用的是天然色素蚕丝织物的染色牢度不是很高。方婧等^[16]采用浸渍-浸轧-还原的方法对蚕丝进行紫外线防护整理，可使织物获得较好的紫外线防护性能，但需要浸渍氧化石墨烯 (GO) 溶液 1 h，再二浸二轧，然后于 85 °C 还原 2.5 h，工序较为复杂；王曙东^[17]采用 GO 整理到蚕丝上后未进行还原，其整理工艺为：浸渍-烘干-水洗-烘干，该方法存在的问题是 GO 分子中存在较多的水溶性基团，该类整理织物在洗涤过程中 GO 易从织物表面脱落。CAO 等^[4]采用 GO 对蚕丝进行紫外线防护整理，其工艺为：浸渍-水洗-烘干-还原-水洗，由于蚕丝浸渍 GO 后经过水洗，故大多数吸附在蚕丝表面的 GO 在水洗过程中脱落，造成蚕丝的紫外线防护性能较差 (UPF 值 < 25)。但 GO 经还原后可使织物获得优良的抗紫外效果和优异的抗紫外耐久性。

鉴于上述分析，本文将系统研究 GO 对蚕丝织物的紫外线防护整理，蚕丝织物浸渍 GO 溶液后烘干、还原即可得到具有优异紫外线防护性能的功能面料，以期石墨烯在抗紫外蚕丝织物的工业化应用方面提供借鉴。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

蚕丝织物，市售，面密度 40 g/m²；保险粉，AR，上海阿拉丁生化科技股份有限公司；氧化石墨烯，南

京先丰纳米材料科技有限公司；实验用水为纯净水。

Quanta 250 型扫描电子显微镜，捷克 FEI 公司；SZT-2B 四探针表面电阻测试仪，苏州同创电子有限公司；Y92-2D 型超声波细胞粉碎机，宁波新芝生物科技公司；InVia Reflex 型显微激光拉曼光谱仪，英国 Renishaw 公司；SW-12A 型耐洗色牢度试验机，温州市大荣纺织仪器有限公司；HD026D 型电子织物强力仪，南通宏大实验仪器有限公司；UV-2000F 型纺织品紫外线防护性能测试仪，美国蓝菲光学有限公司。

1.2 GO 浸渍整理蚕丝织物方法

将蚕丝织物于室温下浸渍于质量浓度为 0.5 g/L 的 GO 分散液 (将 GO 超声分散于水中) 中 30 min (织物与 GO 分散液质量比为 1 : 20)，再将浸渍 GO 的蚕丝织物取出，于 80 °C 干燥 5 min，然后将浸渍 GO 且烘干的蚕丝织物 (蚕丝-GO) 在 75 °C 用质量浓度为 1 g/L 的保险粉水溶液还原 5 min (织物与保险粉溶液质量比为 1 : 20)，还原结束后用蒸馏水充分洗净，烘干，得到还原氧化石墨烯 (RGO) 整理蚕丝织物 (蚕丝-RGO)。

1.3 表征与性能测试

1.3.1 织物紫外线防护性能测试

依据 AS/NZS 4399 : 1996，采用纺织品紫外线防护性能测试仪测量整理前后蚕丝织物的紫外线防护性能，主要测试指标为紫外线防护系数 (UPF)、紫外线 A 透过率 ($T_{UVA}/\%$) 和紫外线 B 透过率 ($T_{UVB}/\%$)，每个试样测量 8 次取其平均值。

1.3.2 SEM 测试

采用扫描电子显微镜对蚕丝织物的表面形貌进行表征，加速电压 1.5 kV。

1.3.3 拉曼光谱 (Raman) 测试

采用显微激光拉曼光谱仪对 RGO 整理蚕丝织物进行测试，激光波长 532 nm，激光强度 1，波数范围 400~2000 cm⁻¹。

1.3.4 耐洗性测试

蚕丝织物的抗紫外耐久性按照 AATCC 135—2004《织物经过家庭洗涤后的尺寸稳定性》进行测试，测试织物经 0、5、10、20、30 次皂洗后紫外线防护性能。

1.3.5 日晒色牢度测试

RGO 整理蚕丝织物的日晒色牢度按照 GB/T 8427—2008《纺织品 色牢度试验 耐人造光色牢度：氙弧》方法进行测试。

1.3.6 断裂强力测试

蚕丝织物的断裂强力按照国家标准 GB/T 3923.2—2013《纺织品 织物拉伸性能第 1 部分：断裂强力和断裂伸长率的测定 (条样法)》进行测试。

2 结果与讨论

2.1 GO 质量浓度对蚕丝织物抗紫外性能的影响

2.1.1 GO 质量浓度对蚕丝-GO 抗紫外性能的影响

按 1.2 节方法, 用不同质量浓度的 GO 浸渍整理蚕丝织物, 织物烘干后测得蚕丝-GO 织物的 UPF、 T_{UVA} 和 T_{UVB} , 如图 1 所示。

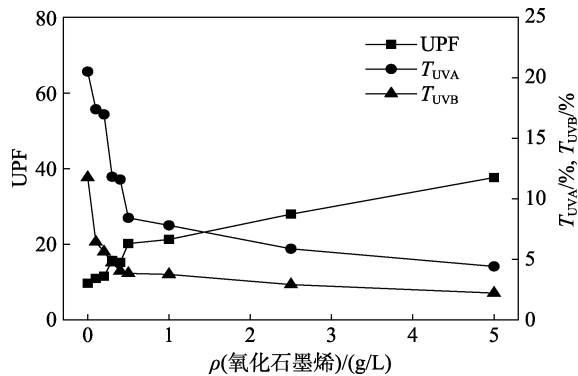


图 1 GO 质量浓度对蚕丝-GO 抗紫外性能的影响
Fig. 1 Effect of GO mass fraction on anti-UV performance of silk-GO

由图 1 可知, 蚕丝原布的 UPF 值为 9.67, T_{UVA} 和 T_{UVB} 分别为 20.52% 和 11.76%, 随着 GO 质量浓度的提高, 蚕丝-GO UPF 值明显增大, 且 T_{UVA} 和 T_{UVB} 值逐渐减小。这是因为: 一方面 GO 吸附在蚕丝织物表面, 遮盖了蚕丝织物的孔隙或使蚕丝织物的孔隙变小, 降低了紫外线 A 和紫外线 B 的透过率; 另一方面, 蚕丝织物表面的氧化石墨烯片层对紫外线 A 和紫外线 B 同时具有反射和吸收作用, 导致透过蚕丝织物的紫外线明显减少^[4]。基于上述原因, GO 整理后的蚕丝-GO 的抗紫外性能明显提高。当 GO 质量浓度为 0.5 g/L 时, UPF 值达到 20.21, 已经达到较好的紫外防护效果; 当 GO 质量浓度为 5 g/L 时, 蚕丝-GO 的 UPF 值达到 37.66, 已经达到优秀的抗紫外效果。

2.1.2 GO 质量浓度对蚕丝-RGO 抗紫外性能的影响

由于 GO 分子中含有羧基、羟基、羰基、环氧基等亲水性基团, 蚕丝-GO 的耐洗性较差, 水洗过程中 GO 容易从蚕丝织物表面脱落, 基于这一考虑将蚕丝表面的 GO 还原制得蚕丝-RGO。按 1.2 节方法, 用不同质量浓度的 GO 整理蚕丝织物, 织物烘干后用 1 g/L 的保险粉于 75 °C 还原 5 min, 蚕丝-RGO 的 UPF、 T_{UVA} 和 T_{UVB} 如图 2 所示。

由图 2 可见, 随着 GO 质量浓度的增加, 经保险粉还原后获得的 RGO 整理蚕丝织物的抗紫外线能力明显增加, 且 GO 质量浓度在 0~1 g/L 时 UPF 增加最明显。与图 1 比较可以发现, 蚕丝-RGO 的 UPF 明显高于蚕丝-GO, 且当 GO 质量浓度为 0.5 g/L

时, UPF 值达到 44.99, 相比于相同条件下的蚕丝-GO UPF 增加了 1.22 倍, 说明 RGO 对蚕丝织物的抗紫外效果优于 GO。这是因为, GO 还原后得到的 RGO 中大部分亲水性基团被去除, 使得 RGO 薄膜的致密性更强, RGO 薄膜能更紧密地黏合在蚕丝织物表面^[4], 再者 RGO 对紫外光的反射性能优于 GO, 故经 RGO 整理后透过蚕丝织物的紫外线更少, 由于蚕丝-RGO 反射的紫外线多于蚕丝-GO, 因而透过蚕丝-RGO 的紫外线少于蚕丝-GO, 故蚕丝-RGO 的抗紫外性能优于同条件下的蚕丝-GO。

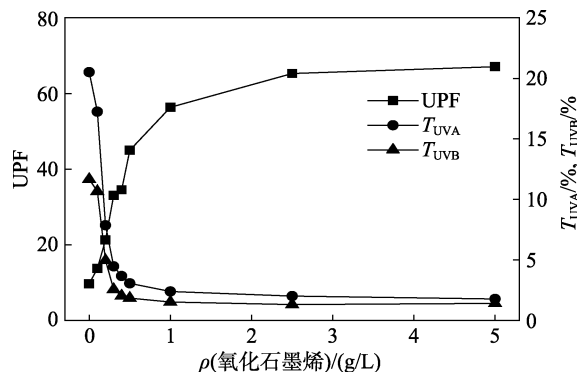


图 2 GO 质量浓度对蚕丝-RGO 抗紫外性能的影响
Fig. 2 Effect of GO mass fraction on anti-UV performance of silk-RGO

2.2 保险粉质量浓度对蚕丝-RGO 抗紫外性的影响

按 1.2 节方法, 将蚕丝织物用 0.5 g/L 的 GO 浸渍整理, 再将蚕丝-GO 用不同质量浓度的保险粉于 75 °C 还原 5 min, 保险粉质量浓度对蚕丝-RGO 抗紫外性能的影响如图 3 所示。

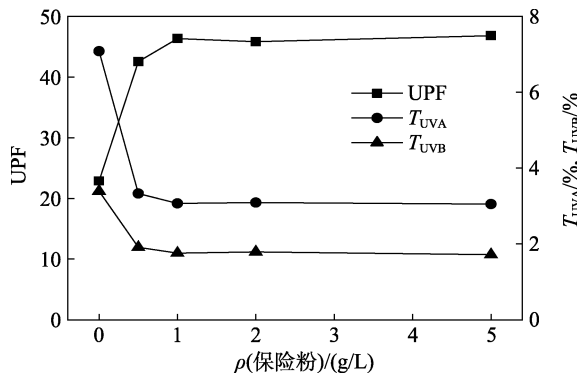


图 3 保险粉质量浓度对蚕丝-RGO 抗紫外性能的影响
Fig. 3 Effect of $Na_2S_2O_4$ mass concentration on anti-UV performance of silk-RGO

由图 3 可知, 当保险粉质量浓度在 0~1 g/L 内时, 蚕丝-RGO 的抗紫外性能不断提高, 且保险粉质量浓度为 1 g/L 时 UPF 值达到最大值, 保险粉质量浓度继续增加, 蚕丝-RGO 的抗紫外性能不再变化。这是因为, 保险粉的主要作用是促使蚕丝上的 GO 还原成 RGO。由图 1、2 可知, 相同条件下蚕丝-

RGO 的抗紫外性能明显优于蚕丝-GO, 故保险粉质量浓度越高, 蚕丝上的 GO 还原越充分, 蚕丝-RGO 的抗紫外性能越好。但当保险粉质量浓度超过 1 g/L 后, 蚕丝上的 GO 已经较充分地还原成 RGO, 故蚕丝织物的抗紫外性能不再随保险粉质量浓度的升高而提高。

2.3 还原温度对蚕丝-RGO 抗紫外性能的影响

按 1.2 节方法, 将蚕丝织物用 0.5 g/L 的 GO 浸渍整理, 再将蚕丝-GO 织物用 1 g/L 保险粉在不同温度下还原 5 min, 还原温度对蚕丝-RGO 抗紫外性能的影响如图 4 所示。

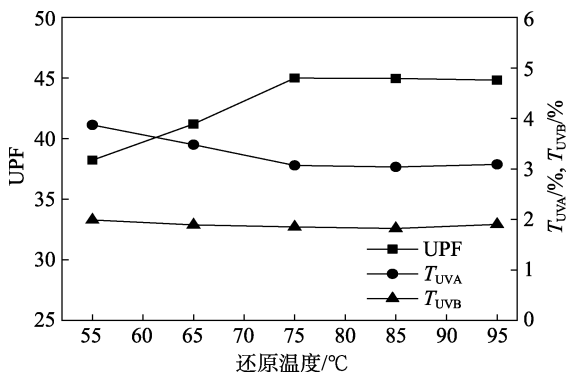


图 4 还原温度对蚕丝-RGO 抗紫外性能的影响

Fig. 4 Effect of reduction temperature on anti-UV performance of silk-RGO

由图 4 可见, RGO 整理蚕丝织物的 UPF 值随着还原温度的升高逐渐增加; 当还原温度为 75 °C 时, 蚕丝-RGO 的抗紫外性能最佳; 此后, 再增加还原温度, 抗紫外性能几乎不变。这是因为, 在还原过程中, 75 °C 的还原温度可使蚕丝上的 GO 较为充分地还原, 进一步提高还原温度虽然可提高还原速率, 但保险粉的无效分解速率也大大增加。故可选择 75 °C 作为蚕丝-GO 上 GO 的还原温度。

2.4 还原时间对蚕丝-RGO 抗紫外性能的影响

按 1.2 节方法, 将蚕丝织物用 0.5 g/L 的 GO 浸渍整理, 再将蚕丝-GO 织物用 1 g/L 保险粉在 75 °C 还原不同时间, 还原时间对蚕丝-RGO 抗紫外性能的影响如图 5 所示。

由图 5 可知, 当还原时间为 0~5 min 时 UPF 呈增加趋势; 当还原时间超过 5 min 后, RGO 整理蚕丝织物的抗紫外性能基本不变。这是因为保险粉为强还原剂, 在 75 °C 具有很强的还原能力, 在此温度条件下还原 5 min 即可使蚕丝上的 GO 较为充分地还原成 RGO。故 75 °C 的还原温度下可选择 5 min 作为蚕丝-GO 上 GO 的还原时间。

2.5 蚕丝-RGO 的 Raman 光谱

按 1.2 节方法, 将蚕丝织物用 0.5 g/L 的 GO 浸渍整理, 再将蚕丝-GO 织物用 1 g/L 保险粉在 75 °C 还原 5 min, 测试蚕丝-RGO 的 Raman 光谱, 如图 6 所示。

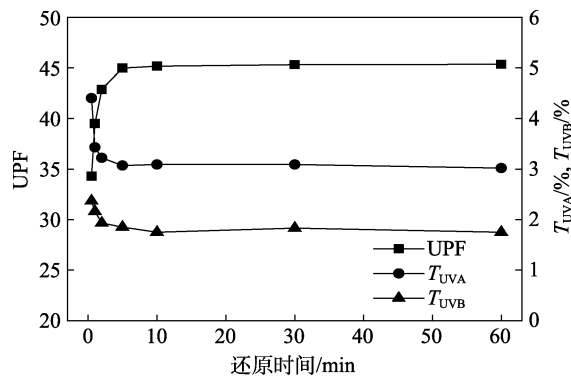


图 5 还原时间对蚕丝-RGO 抗紫外性能的影响

Fig. 5 Effect of reduction time on anti-UV performance of silk-RGO

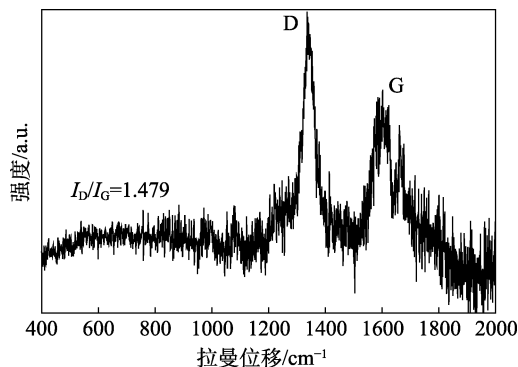


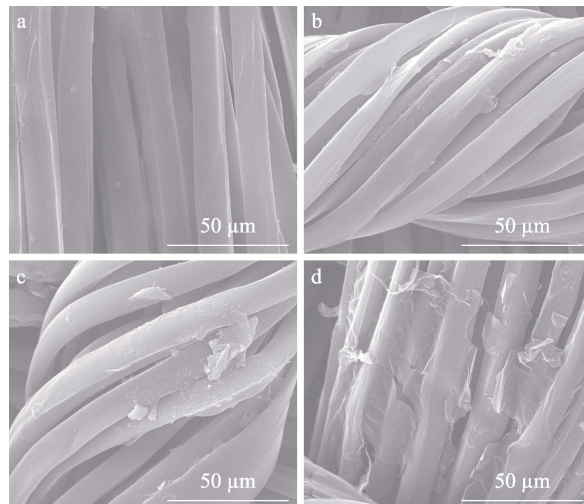
图 6 蚕丝-RGO 的拉曼谱图

Fig. 6 Raman spectrum of silk-RGO

由图 6 可知, 在 1344 和 1598 cm^{-1} 处出现 RGO 特征吸收峰 D 峰和 G 峰^[18-19], 且 RGO 整理蚕丝织物的 D 峰明显高于 G 峰, 两个峰的峰强之比为 1.479, 说明蚕丝织物上的 GO 较充分地还原成 RGO。

2.6 SEM 分析

图 7 为 RGO 整理前后蚕丝织物的 SEM 图。



a—蚕丝原布; b—蚕丝-RGO (GO 质量浓度 0.2 g/L); c—蚕丝-RGO (GO 质量浓度 0.5 g/L); d—蚕丝-RGO (GO 质量浓度 5 g/L)

图 7 RGO 整理前后蚕丝织物的 SEM 图

Fig. 7 SEM images of silk fabrics before and after RGO finishing

由图7可知,经RGO整理后的蚕丝纤维表面有比较明显的石墨烯片层;当GO质量浓度为0.2和0.5 g/L时,蚕丝纤维表面覆盖了石墨烯片层,且片层较为均匀;当GO质量浓度为5 g/L时,蚕丝纤维表面不仅出现完整的石墨烯片层,还能清晰地看出纤维间存在的间隙被石墨烯片层覆盖。这一结果验证了图2中GO质量浓度越高蚕丝-RGO织物的抗紫外性能越佳的结论,说明GO质量浓度越高蚕丝表面沉积的RGO越多,提高了蚕丝织物的抗紫外性能。

2.7 蚕丝-RGO织物的抗紫外耐久性、强力和日晒牢度

将蚕丝织物用0.5 g/L的GO浸渍整理,再将蚕丝-GO织物用1 g/L保险粉在75 °C还原5 min,测试蚕丝-RGO织物的抗紫外耐洗性,如图8所示。并测得此条件下蚕丝-RGO的日晒色牢度为6级,蚕丝原织物和蚕丝-RGO的断裂强力分别为328和321 N。

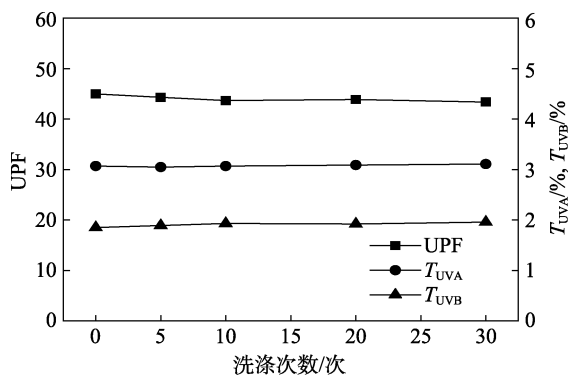


图8 蚕丝-RGO的抗紫外耐久性
Fig. 8 Anti-UV durability of silk-RGO

由图8可见,蚕丝-RGO经30次水洗后其抗紫外性能几乎没有变化。这是因为GO整理蚕丝织物还原后得到RGO整理蚕丝织物,RGO与蚕丝的结合力较强,RGO与蚕丝之间可以通过离子键、氢键、范德华力和 π - π 作用力结合^[4]。故水洗过程中只有少量RGO从蚕丝织物表面上脱落,经水洗后UPF值和紫外线透过率没有明显变化。由日晒色牢度数据可知,蚕丝-RGO织物具有优良的日晒色牢度。由断裂强力数据可知,经RGO整理后蚕丝织物的断裂强力略有降低,但不影响织物的性能。由此说明,RGO整理蚕丝织物不仅提高了抗紫外性能,而且具有较好的耐洗性和优良的日晒色牢度,且织物的断裂强力变化较小。

3 结论

(1)采用浸渍-还原法通过GO对蚕丝织物进行紫外线防护整理,得出最佳整理工艺为:GO质量

浓度0.5 g/L,还原剂保险粉质量浓度1 g/L,还原温度75 °C,还原时间5 min,蚕丝织物的UPF值为44.99,具有优异的紫外线防护性能。

(2)通过Raman光谱可知,蚕丝表面沉积了RGO,且织物表面的GO较充分地还原为RGO,通过SEM形貌表征可知GO质量浓度越高,蚕丝织物表面沉积的RGO越多。

(3)RGO与蚕丝之间可以通过离子键、氢键、范德华力结合,而RGO片层与RGO片层之间可以形成 π - π 作用力结合,使蚕丝-RGO织物的抗紫外耐洗性优异,从而赋予蚕丝织物优良的抗紫外耐久性,获得一种制备抗紫外蚕丝织物的简单、高效方法,有望将其应用于夏季紫外线防护面料。

参考文献:

- [1] QIN Y (秦圆), LI H (李红), ZHU J L (朱炯霖), *et al.* Multifunctional finishing of cotton fabric by nano zinc oxide and nano silver[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2021, 38(7): 1386-1392, 1458.
- [2] ZHU J L (朱炯霖), LI H (李红), QIN Y (秦圆), *et al.* Nano-silver multifunctional finishing of cotton fabric[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2020, 37(6): 1274-1281.
- [3] LYU K (吕凯), GE F Q (葛方青), CHEN K L (陈坤林), *et al.* Performance and construct of UV blocking superhydrophobic fabric coating[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2019, 36(1): 19-24, 30.
- [4] CAO J L, WANG C X. Multifunctional surface modification of silk fabric via graphene oxide repeatedly coating and chemical reduction method[J]. *Applied Surface Science*, 2017, 405: 380-388.
- [5] ZHANG H X, CAO J D, WU W, *et al.* Layer-by-layer assembly of graphene oxide on viscose fibers for the fabrication of flexible conductive devices[J]. *Cellulose*, 2016, 23: 3761-3770.
- [6] WANG D, LI D W, ZHAO M, *et al.* Multifunctional wearable smart device based on conductive reduced graphene oxide/polyester fabric[J]. *Applied Surface Science*, 2018, 454: 218-226.
- [7] CAO J L, HUANG Z, WANG C X. Natural printed silk substrate circuit fabricated via surface modification using one step thermal transfer and reduction graphene oxide[J]. *Applied Surface Science*, 2018, 440: 177-185.
- [8] MOLINA J, FEMANDEZ J, FEMANDES M, *et al.* Plasma treatment of polyester fabrics to increase the adhesion of reduced graphene oxide[J]. *Synthetic Metals*, 2015, 202, (4): 110-122.
- [9] LYU S H (吕生华), HU H Y (胡浩岩), SUN L (孙立), *et al.* Preparation, structure and performance of polypropylene/graphene oxide composites[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2019, 36(3): 407-413.
- [10] FENG J Y (冯见艳), WANG X C (王学川), CHEN X T (陈秀婷), *et al.* Preparation and properties of composite films based on epoxy modified graphene oxide/waterborne polyurethane[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2018, 35(10): 1653-1658.
- [11] XIN H (辛华), ZHAO X (赵星), REN Q H (任庆海), *et al.* Preparation and properties of modified graphene/natural rubber composite materials[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2017, 34(5): 513-518.
- [12] FUGETSU B, SANO E, YU H, *et al.* Graphene oxide as dyestuffs for the creation of electrically conductive fabrics[J]. *Carbon*, 2010, 48(12): 3340-3345.
- [13] ZHAO L C (赵梁成), LI B (李斌), LI Q (李覃), *et al.* Preparation and properties of three-dimensional graphene/polyurethane composites[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2018, 35(11): 1848-1852, 1858.