

# 纳米级防紫外无机材料的研究进展

余红雨<sup>1</sup>, 杨荣静<sup>2</sup>, 严波<sup>3</sup>, 谢秋慧<sup>2</sup>, 王鑫鑫<sup>1</sup>, 段冀渊<sup>2</sup>

(1.复旦大学, 上海 200437; 2.上海海关, 上海 200135)

(3.上海交通大学, 上海 200240)

**摘要:** 纳米材料在纺织品领域的相关研究逐渐深入,应用也更加广泛,其优异的防紫外性能引起了极大的关注。将应用较广的纳米级防紫外无机材料分为氧化物半导体、无机盐类、金属材料、炭基材料4大类,分别从防紫外机理、材料性质和结构、应用范围等方面综述了这些材料的研究进展,为织物的功能化改性和规模化生产提供参考。

**关键词:** 无机材料; 防紫外材料; 纳米级; 织物

**中图分类号:** TS101.8

**文献标识码:** A

**文章编号:** 1001-2044(2019)02-0001-06

## Research progress of nanoscale inorganic materials for ultraviolet resistant fabrics

YU Hongyu<sup>1</sup>, YANG Rongjing<sup>2</sup>, YAN Bo<sup>3</sup>, XIE Qiu-hui<sup>2</sup>, WANG Xin-xin<sup>1</sup>, DUAN Ji-yuan<sup>2</sup>

(1.Fudan University, Shanghai 200437, China)

(2.Shanghai Customs District, Shanghai 200135, China)

(3.Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240, China)

**Abstract:** Nowadays, inorganic materials in nanoscale have been generally acknowledged as practical ultraviolet resistant alternatives in textiles for its safety and superior properties. Herein, the materials are divided into four different classes, including oxide semiconductor, mineral salt, metal material and carbon-based material. The progress of the ultraviolet resistance mechanism, material properties and structure, and applications of these nanoscale materials are reviewed and discussed, providing the reference for functional modification and mass production of these fabrics.

**Key words:** Inorganic materials; ultraviolet resistance; nanoscale; fabrics

DOI:10.16549/j.cnki.issn.1001-2044.2019.02.001

长期过量的紫外线照射会晒黑、晒伤皮肤,甚至可能诱发皮肤癌。近年来,人们防紫外辐射的意识逐渐增强,因此研发性能优异的防紫外织物成为研究热点。

目前用于纺织品领域的防紫外材料主要分为两类:第一类能吸收紫外线并将其转化为长波光能或热能,以二苯甲酮类、苯并三唑类等有机物为主;第二类通过反射或散射绝大部分紫外线达到防紫外效果,以TiO<sub>2</sub>、ZnO等无机物为主。无机材料的毒副作用小,在高温和光照条件下化学稳定性更高,对紫外线的屏蔽范围更大,因此实际应用领域更广<sup>[1]</sup>。

随着纳米技术的逐渐成熟,人们发现纳米级无机材料的防紫外性能明显优于传统无机材料。虽然传统材料的折射率高、应用广,但一般是物理防护,防护效果较弱。而纳米材料在量子尺寸效应和表面效应等作用下,具有不同于传统材料的光吸收散射行为。根据瑞利散射定律,当材料的粒径小于光波长的1/10时,该材料对中波区紫外线的散射能力会大大增强,表现为吸收峰对应的波长蓝移、吸收强度增加或吸收带宽化,防紫外性能显著增强。Yang等人<sup>[2]</sup>研究了纳米级、亚微米级、微米级的金红石型TiO<sub>2</sub>固体对紫外线

的屏蔽效果,其中纳米级TiO<sub>2</sub>对UVB(290~320 nm)和UVC(100~280 nm)的吸收能力最强,且吸收峰对应的波长最短。由这3种固体制备的复合薄膜材料对紫外线的屏蔽效果均较好,其中吸收能力最好的是纳米级TiO<sub>2</sub>。

本文从防紫外机理、材料结构、应用范围等方面对应用于纺织品领域的纳米级防紫外无机材料进行详细介绍。

## 1 纳米级无机材料的分类

依据材料的化学组成及结构,将纳米级防紫外无机材料分为以下4类。第一类是常见的氧化物半导体,如TiO<sub>2</sub>、ZnO、MgO、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、SnO<sub>2</sub>、ZrO<sub>2</sub>、CeO<sub>2</sub>等,其中应用最广的是TiO<sub>2</sub>和ZnO,而以CeO<sub>2</sub>为例的稀土金属氧化物虽然防紫外性能优异,但由于经济成本和安全问题,应用较少。第二类是无机盐类材料,包括常用的CaCO<sub>3</sub>、Zn<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>、水滑石等。第三类是金属材料,这类材料成本较高,稳定性不够理想,应用较少。第四类是以炭黑、新型碳材料为主的炭基材料。这类材料对紫外线和可见光都有很好的吸收能力,往往用作遮光剂,可作为辅助剂或者改性剂应用于防紫外领域。

根据使用特点,纳米级防紫外无机材料也可以分

收稿日期: 2018-09-03

作者简介: 余红雨(1995—),女,主要从事分子器件的研究工作。

为:以氧化物半导体为主的成熟实用的防紫外材料;以无机盐为主的高档防紫外材料;以金属粉末、稀土金属氧化物、炭基材料为主的使用较少的材料。

## 2 氧化物半导体类

这类材料主要包括  $\text{TiO}_2$ 、 $\text{ZnO}$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SnO}_2$  等金属氧化物半导体和以  $\text{SiO}_2$  为主要成分的高岭土等非金属氧化物半导体。不同氧化物有不同的紫外线吸收范围: $\text{TiO}_2$  为 280~387 nm,  $\text{ZnO}$  为 280~375 nm,  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  为 370~500 nm,  $\text{Pb}_2\text{O}$  为 310~370 nm,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  为 300~400 nm,  $\text{SiO}_2$  为 200~400 nm。上述范围会随材料的类型和粒径不同而变化。以  $\text{Al}_2\text{O}_3$  为例,  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  是良好的半导体,具有优异的防紫外性能,而  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  却是标准的绝缘材料,防紫外性能较低。同样的,  $\text{SiO}_2$  的紫外吸收峰在 230 nm 附近,但是不同类型的  $\text{SiO}_2$  吸收峰强度不同,与结构和表面状态有关。随着  $\text{SiO}_2$  的粒径降至 100 nm 以下,其对 200~400 nm 波段的紫外线屏蔽作用明显增强。

氧化物半导体的紫外吸收能力与禁带宽度  $E_g$  直接相关。禁带宽度是指材料中导带和禁带的间距。当入射光子的能量大于材料的禁带宽度时,该波段的光会被材料剧烈吸收。这种关系可以由式(1)进行定量描述:

$$\frac{2\pi hc}{\lambda} \geq E_g \quad (1)$$

式中: $\lambda$ ——入射光波长;

$h$ ——普朗克常量;

$c$ ——光速

因此,半导体材料的禁带宽度与吸收光波长关系可以用式(2)计算。

$$\lambda_0(\text{eV} \cdot \text{nm}) = \frac{2\pi hc}{E_g} = \frac{1242}{E_g} \quad (2)$$

以禁带宽度为 3.0 eV 的金红石为例,最多可以吸收波长小于 410 nm 的紫外线。禁带宽度越小的半导体材料,其防紫外能力也愈显著。

常见半导体材料的禁带宽度为:金红石型  $\text{TiO}_2$  3.0 eV, 锐钛矿  $\text{TiO}_2$  3.2 eV,  $\text{ZnO}$  3.3 eV,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  5.0 eV,  $\text{SnO}_2$  3.8 eV,  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  2.1 eV,  $\text{SiO}_2$  4 eV,  $\text{ZrO}_2$  4.7 eV。禁带宽度相近的氧化物半导体之间还会产生协同作用,增强紫外线的吸收能力。 $\text{TiO}_2$  和  $\text{ZnO}$  具有相近的禁带宽度。Behzadnia 等人<sup>[3]</sup>将 N 掺杂的  $\text{ZnO}/\text{TiO}_2$  核壳纳米复合材料作用在羊毛织物上,发现其对紫外线

的反射率低于分别经 N- $\text{ZnO}$  和 N- $\text{TiO}_2$  处理过的羊毛织物。 $\text{TiO}_2$  对 UVB 的吸收效果较好,而  $\text{ZnO}$  对 UVA (320~400 nm) 的吸收效果较好,二者间的协同作用大大改善了织物的防紫外性能<sup>[4]</sup>。

### 2.1 $\text{TiO}_2$

$\text{TiO}_2$  折光性高,对紫外线的屏蔽范围广,化学稳定性很高,无毒安全,成本低,是最常见的防紫外无机材料之一,在化妆品、塑料、涂料尤其是织物领域有着广泛的应用。 $\text{TiO}_2$  的防紫外性能与颗粒粒径大小有关:粒径较大时,以反射和散射作用为主,对 UVA 和 UVB 均有一定的屏蔽作用;当粒径减小至 50~150 nm 时,材料对 UVB 的吸收作用明显增强。

与块状或粉状的  $\text{TiO}_2$  不同,纳米  $\text{TiO}_2$  表面存在很多羟基,利用这一特点可以稳定织物表面的纳米  $\text{TiO}_2$  涂层。比如棉织物表面存在大量羟基<sup>[5]</sup>。王晓燕等人<sup>[6]</sup>提出用柠檬酸对棉织物进行前处理,通过形成稳定的化学键提高纳米  $\text{TiO}_2$  的耐洗度;Yu 等人<sup>[7]</sup>通过聚(丙烯酸-2-羟乙酯)在纳米  $\text{TiO}_2$  与棉织物之间建立较强作用,可以经受住 30 次加速洗涤,相当于 150 次家庭洗涤。

$\text{TiO}_2$  有 3 种晶型:板钛矿型、锐钛矿型和金红石型。金红石型  $\text{TiO}_2$  对紫外线的吸收能力最强。Fakin 等人<sup>[8]</sup>详细研究了不同晶型的纳米  $\text{TiO}_2$  胶体在聚酰胺织物中的防紫外应用。结果显示,在相同测试条件下,金红石型纳米  $\text{TiO}_2$  的紫外线吸收范围及吸收强度均高于锐钛矿型。El-Naggar 等人<sup>[9]</sup>进一步研究了金红石晶型纳米  $\text{TiO}_2$  在棉纤维中的防紫外效果与稳定性。他们通过原位合成法将平均粒径不超过 50 nm 的金红石型纳米  $\text{TiO}_2$  颗粒负载在棉纤维表面。测试结果表明,棉纤维的 UPF 值能够达到 42,且 15 次洗涤循环后仍能保持在 30 左右。

### 2.2 $\text{ZnO}$

$\text{ZnO}$  是另一种被广泛使用的防紫外无机材料。其使用历史长,安全性好,具有优异的防紫外线和抗菌性能,近年来依然受到较多关注<sup>[10-13]</sup>。相比  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$  的折射率更低,散射作用更弱,因此材料的透明度更高,而且  $\text{ZnO}$  的紫外吸收范围更宽。此外,  $\text{ZnO}$  材料的最大优势在于其呈白色,外观好看,并且在含硫的环境(如皮肤接触等)下生成的  $\text{ZnS}$  依然为白色,不影响美观。但化学稳定性较差,在强酸或强碱条件下会溶解。

纳米 ZnO 具有较强的防紫外性能,ZnO 纳米棒<sup>[13]</sup>的 UPF 高达 379.14,并且可以通过简单的浸渍法涂覆到织物上。Yadav 等人<sup>[14]</sup>利用固化干燥的方式制备了紫外屏蔽率达 75%的棉织物。其中,纳米 ZnO 的比重虽仅占 2%,但改善了织物的机械强度和阻燃性。Ren 等人<sup>[15]</sup>借助聚二甲基硅氧烷 PDMS 将 ZnO 涂覆到纺织品上,该方式能够获得稳定、均匀分散的超疏水织物,UPF 稳定在 40 左右并且水洗 20 次内无明显变化。

ZnO 与高分子形成的复合材料也取得了很多成果。Yazhini 等人<sup>[13]</sup>的研究结果表明,借助聚吡咯 PPY 对棉织物进行涂覆后,UPF 最高可达 48,水洗 10 次后依然能保持在 40 以上。Wang 等人<sup>[12]</sup>通过等离子预处理的方法制备并研究了 ZnO 与羧甲基壳聚糖复合后的织物防紫外性能。该材料不仅能够使织物的 UPF 达到 50 以上,还可以在水洗 30 次后几乎保持不变。该方法为开发高性能、极稳定的材料提供了可能途径。

不过,纳米 ZnO 的光催化活性较高,在光照下产生的自由基会缩短织物的使用寿命,并对皮肤造成危害。Vigneshwaran 等人<sup>[16]</sup>用固化干燥法将 40 nm 的 ZnO 涂覆到棉织物表面,发现材料的荧光强度大为增加,因此需要对纳米 ZnO 材料进行一定的表面处理。Huang 等人<sup>[17]</sup>利用高分子和石墨烯修饰对纳米 ZnO 进行了改性,在保留抗菌性能的同时,大大降低了材料对织物的损害。不过有关降低纳米 ZnO 的光催化性能方面的研究较少。

### 2.3 CeO<sub>2</sub>

部分稀土金属氧化物对紫外线具有不错的屏蔽作用,有研究表明,CeO<sub>2</sub> 对 UVA 的吸收性能优于 TiO<sub>2</sub> 和 ZnO<sup>[18]</sup>。此外,CeO<sub>2</sub> 在稀土产量中占比较大,来源丰富,且热稳定性好、安全无刺激,因此受到了极大的关注。由于稀土金属氧化物更易将短波光能转化为长波光能,因此其氧化催化活性远低于 TiO<sub>2</sub> 和 ZnO,使得织物结构更稳定<sup>[19]</sup>。

以 CeO<sub>2</sub> 为代表的稀土金属氧化物集高效、稳定、抗菌于一体,能够很好地适应防紫外织物的实际要求。Yu 等人<sup>[20]</sup>制备了聚酰胺 66/纳米 CeO<sub>2</sub> 复合材料,当纳米 CeO<sub>2</sub> 的质量分数增加到 3.0%时,材料的 UPF 值不断升高且超过了 50,对 UVA 的透过率也低于 5%,达到国家标准对防紫外产品的要求。Cai 等人<sup>[21]</sup>通过

在纳米 CeO<sub>2</sub> 上形成纳米氮化硼和聚多巴胺壳构建核壳结构,大大提高了纳米 CeO<sub>2</sub> 的紫外屏蔽效果,而且明显降低了其光催化活性。Lu 等人<sup>[18]</sup>首次将纳米 CeO<sub>2</sub> 浸涂在脱胶蚕丝表面,使丝的热稳定性提高,对紫外线的透过率明显降低,且对几种革兰氏阴性和阳性微生物的抗菌性增强。

新型的稀土金属基复合材料也可应用于防紫外织物中。Zhu 等人<sup>[19]</sup>报道了 Ce<sub>0.8</sub>Ca<sub>0.2</sub>O<sub>1.8</sub> 在防紫外中的应用,其中钙的引入降低了材料的氧化催化性能,能比 CeO<sub>2</sub> 更好地保护纤维,并且提高了其防紫外性能。陶宇等人<sup>[22]</sup>报道了多壁碳纳米管 MWNT 与 4~6 nm 的 CeO<sub>2</sub> 复合并进行多层组装的结果,其单层涂覆的紫外吸收率可达 80.6%,比纳米 CeO<sub>2</sub> 高 30%以上,而 3 层涂覆的紫外吸收率可达 99.4%。此外,CeO<sub>2</sub> 与其他氧化物半导体包括 TiO<sub>2</sub>、ZnO、SiO<sub>2</sub> 等形成的复合材料也可以拓宽紫外吸收范围<sup>[23-28]</sup>。

### 2.4 其他

除了上述常见的半导体材料以外,MgO、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、SnO<sub>2</sub> 等金属氧化物和 ZnO 等氧化物半导体也都在防紫外方面有一定的应用。与 TiO<sub>2</sub> 和 ZnO 不同的是,Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、MgO 和 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的熔点更高,具有更好的阻燃性能。Ugur 等人<sup>[26]</sup>利用静电自组装在棉织物上沉积 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,结果表明织物可以吸收约 85%的紫外线,并且该材料具有相当优异的机械性能、阻燃性能。 $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 经常与其他防紫外物质一起使用。Li 等人<sup>[27]</sup>报道了  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> 复合颜料具有优异的抗酸、抗热、防紫外性能。SnO<sub>2</sub> 能将紫外光转化为电信号,Lu 等人<sup>[28]</sup>报道了 SnO<sub>2</sub> 修饰的 ZnO 纳米棒可以对紫外光有良好的响应性能。

## 3 无机盐类

无机盐也是防紫外无机材料中重要的一类,主要以 CaCO<sub>3</sub>、Zn<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>、水滑石为研究重点。相比氧化物半导体,无机盐类材料廉价易得,同时也具有较好的防紫外性能,但 CaCO<sub>3</sub> 和 Zn<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> 制备流程相对繁琐,商品化程度不如 TiO<sub>2</sub>、ZnO。针对这种情况,以 CaCO<sub>3</sub> 为原料开发的高档织物和以 Zn<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> 为原料开发的高性能防紫外织物,是无机盐类防紫外材料的研究重点。

### 3.1 CaCO<sub>3</sub>

CaCO<sub>3</sub> 一般以珍珠粉为原料,珍珠粉对人体十分友好并具有一定的保健功能,因此 CaCO<sub>3</sub> 主要用于高

档功能性织物中。制备时只需在粘胶纤维纺丝时将珍珠粉加入纤维内,使纤维内外表面均匀分布  $\text{CaCO}_3$  小颗粒就能起到防紫外的作用。崔岳玲等人<sup>[29]</sup>研究发现,经纳米级珍珠整理后的高弹腈纶和薄型纯棉织物具有较好的防紫外性能,UPF 值远大于 50,而且 30 次水洗后仍能基本保持在该水平。由程颖等人<sup>[30]</sup>制备的纳米级珍珠整理后的织物 UPF 值能达到 43.7,对 UVA 和 UVB 的透过率低至 1,而且经测定发现,织物中 Ca、Fe、Cu、Mn 等微量元素的含量均明显增加。

### 3.2 $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$

磷酸盐在防紫外织物中也具有一定的潜在应用价值。张京彬等人<sup>[31]</sup>对纳米  $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$  在棉织物中的防紫外应用进行了重点研究,通过微波法在棉织物表面原位生成了纳米  $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$  颗粒,发现织物的 UPF 值可以达到 100,而且材料还有较好的水洗色牢度。

### 3.3 水滑石

水滑石作为阴离子型层状化合物(LDH),对紫外线的吸收范围宽、吸收强度高。一般来说,水滑石由二价金属离子和三价金属离子的氢氧化物构成,LDHs 的层间还可以引入其他阴离子,从而制备具有特殊性质的功能材料。由于可以在层间插入有机紫外吸收剂形成无机-有机复合材料,因此水滑石在防紫外织物领域显示出良好的应用前景。

新型的锌铝 LDHs 前体的小尺寸( $d=88\text{ nm}$ )具有较好的分散性,使其在保持较好可见光透过率的前提下具有一定的紫外屏蔽作用,尤其是 UVC 区。史雪萍等人<sup>[32]</sup>以此为基础,利用共沉淀插层组装方法,设计合成了多种含有阴离子的材料。当原料中 Zn/Al 配比为 2.0、控制共沉淀 pH 为 8.6~9.0、晶化温度为 80℃及晶化时间为 24 h 时,得到的柱撑水滑石具有很好的紫外屏蔽性能,最大吸收峰波长为 305 nm,且紫外透过率小于 12%,对可见光区的透过率高。Coelho 等人<sup>[33]</sup>对修饰了氨基酸的 LDH 的防紫外性能进行了详细研究,发现这种材料除了能吸收 85% 的紫外线外,还能在紫外光照下保持稳定的结构。此外,材料在高分子中具有更好的稳定性,可以考虑使用高分子黏合剂进行连接并应用在织物中。

## 4 金属材料

金属材料也是一种理想的防紫外材料。绝大多数金属材料都有较高的折射率和密度,因此能够反射绝大多数紫外光和可见光。1990 年,Downs 等人<sup>[34]</sup>就申

请了 Zn 粉末作为防紫外材料应用于 PVC 管及其他塑料管的专利。金属材料对光的吸收能力会随着金属颗粒的变化而变化。Bao 等人<sup>[35]</sup>于 2015 年报道了屏蔽率仅为 8.9% 的金属纳米线,通过控制金属材料的粒径范围,金属粉末可以表现出完全不同的防紫外性能。

## 5 炭基材料

以无定型碳和活性炭为代表的碳材料在化工领域有着广泛的应用,以碳纳米管、石墨烯、富勒烯等为代表的新型碳材料不断被发现和研究。其中,纳米炭黑和氧化石墨烯在防紫外领域的应用引起了极大的关注。

炭黑成本低、应用广、使用量大,对紫外和可见光都具有较强的屏蔽作用,而且炭黑本身粒径十分细小,大约在 20 nm。施庆锋<sup>[36]</sup>将改性炭黑与防紫外有机材料进行复配,研究了材料对紫外线吸收性能的变化。结果表明,以炭黑为基的复合材料可以吸收约 60% 的紫外线。

被还原后的氧化石墨烯能够吸收 UVC 而反射或散射 UVA。苗广远等人<sup>[37]</sup>研究了氧化石墨烯在纯棉织物中的防紫外效果,结果表明,纯棉织物经氧化石墨烯溶液浸渍处理、保险粉还原后,棉织物的 UPF 值可达 50。Ji 等人<sup>[38]</sup>也在丝织物上引入氧化石墨烯,得到了兼具阻燃和防紫外性能的织物。Wu 等人<sup>[39]</sup>在粘胶针织物上进行了氧化石墨烯的逐层组装和水合肼还原,织物的 UPF 值为 100+,对 UVA 和 UVB 的透过率分别骤降至 0.29% 和 0.20%。Cao 等人<sup>[40]</sup>在丝织物表面反复涂覆多层氧化石墨烯并还原,发现织物对 UVA 和 UVB 的吸收率可以很快地增加到 90% 并基本保持稳定,当氧化石墨烯涂覆 3 层及以上时,材料的稳定性得到了大幅提升。

## 6 结论与展望

无机材料作为防紫外材料的重要组成部分,虽然种类相对少,但耐光耐热,高效安全。尤其是引入纳米技术以后,无机材料的使用范围得到了极大的拓展,对 UVA 和 UVB 均表现出较为理想的屏蔽作用。此外,纳米级无机材料还往往兼具防老化、抗菌性、抗静电、超疏水性、自清洁等功能,利用这些特性可以开发各种多功能综合型织物。

目前纳米级防紫外织物的开发和应用仍然处于初始阶段,离规模化生产还有一段距离。首先材料的稳定性亟需提高,主要表现为两个方面:其一,纳米颗粒

表面能高,容易团聚,分散性较差,目前主要通过纳米材料进行表面改性、引入活性位点进行改善;其二,无机材料对有机溶剂和织物的亲和性较差,防紫外线能随洗涤次数增加而明显降低,因此寻找合适的黏合剂、改善耐洗度仍然是目前面临的巨大挑战;再者,防紫外无机材料的制备流程依然相对复杂,如何简化制备工艺、寻找更温和的条件和更低的生产成本依然需要进行更深入的研究;最后,织物织造工序中使用了染料、精炼剂等助剂,而有关纳米无机材料与这些化学助剂之间的配伍问题的研究相对较少。

值得注意的是,在纳米材料的优异性能引发极大关注的同时,其对环境和健康的安全问题却没有得到足够的重视。当纳米级防紫外无机材料应用于织物时,会与皮肤直接接触并发生摩擦,洗涤后还容易脱落,但是有关纳米级功能性织物安全性评估的研究却十分有限。虽然现有研究表明,纳米  $\text{TiO}_2$  无法通过皮肤接触进入表皮、真皮及皮下组织,但存在一定的吸入毒性,而且可能会诱发炎症,也有研究发现,一些纳米材料会对水体中藻类的生长表现出明显的抑制作用。因此对纳米级功能性织物在生物毒性、环境污染性等安全性问题进行深入研究,并且建立系统的评估标准是接下来的工作重点。



#### 参考文献:

- [1] PATRA J K, GOUDA S. Application of nanotechnology in textile engineering: An overview [J]. *Journal of Engineering and Technology Research*, 2013, 5(5): 104-111.
- [2] YANG H, ZHU S, PAN N. Studying the mechanisms of titanium dioxide as ultraviolet-blocking additive for films and fabrics by an improved scheme [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2010, 92(5): 3201-3210.
- [3] BEHZADNIA A, MONTAZER M, RAD M M. Simultaneous sonosynthesis and sonofabrication of N-doped ZnO/TiO<sub>2</sub> core-shell nanocomposite on wool fabric: Introducing various properties specially nano photo bleaching [J]. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2015, 27: 10-21.
- [4] SMIJS T G, PAVEL S. Titanium dioxide and zinc oxide nanoparticles in sunscreens: Focus on their safety and effectiveness [J]. *Nanotechnology, Science and Applications*, 2011, 4: 95-112.
- [5] PAKDEL E, DAUD W A, WANG X. Assimilating the photo-induced functions of TiO<sub>2</sub>-based compounds in textiles: emphasis on the sol-gel process [J]. *Textile Research Journal*, 2015, 85(13): 1404-1428.
- [6] 王晓燕, 张瑞萍, 黄娟华, 等. 柠檬酸交联棉织物的纳米二氧化钛功能整理 [J]. *印染*, 2014, 40(24): 7-13.
- [7] YU M, WANG Z, LIU H, et al. Laundering durability of photocatalyzed self-cleaning cotton fabric with TiO<sub>2</sub> nanoparticles covalently immobilized [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2013, 5(9): 3697-3703.
- [8] FAKIN D, KLEINSCHEK K S, OJSTRŠEK A. The role of TiO<sub>2</sub> nanoparticles on the UV protection ability and hydrophilicity of polyamide fabrics [J]. *Acta Physica Polonica A*, 2015, 127(4): 943-946.
- [9] ELNAGGAR M E, SHAHEEN T I, ZAGHLOUL S, et al. Antibacterial activities and UV protection of the in situ synthesized titanium oxide nanoparticles on cotton fabrics [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2016, 55(10): 2661-2668.
- [10] EL-NAGGAR M E, SHAARAWY S, HEBEISH A. Multifunctional properties of cotton fabrics coated with in situ synthesis of zinc oxide nanoparticles capped with date seed extract [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2018, 181: 307-316.
- [11] PRASAD V, ARPUTHARAJ A, BHARIMALLA A, et al. Durable multifunctional finishing of cotton fabrics by in situ synthesis of nano-ZnO [J]. *Applied Surface Science*, 2016, 390: 936-940.
- [12] WANG C, LV J, REN Y, et al. Cotton fabric with plasma pretreatment and ZnO/Carboxymethyl chitosan composite finishing for durable UV resistance and antibacterial property [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2016, 138: 106-113.
- [13] YAZHINI K B, PRABU H G. Study on flame-retardant and UV-protection properties of cotton fabric functionalized with ppy-ZnO-CNT nanocomposite [J]. *RSC Advances*, 2015, 5(61): 49062-49069.
- [14] YADAV A, PRASAD V, KATHE A, et al. Functional finishing in cotton fabrics using zinc oxide nanoparticles [J]. *Bulletin of Materials Science*, 2006, 29(6): 641-655.
- [15] REN G, SONG Y, LI X, et al. A simple way to an ultra-robust superhydrophobic fabric with mechanical stability, UV durability, and UV shielding property [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2018, 522: 57-62.
- [16] VIGNESHWARAN N, KUMAR S, KATHE A, et al. Functional finishing of cotton fabrics using zinc oxide-soluble starch nanocomposites [J]. *Nanotechnology*, 2006, 17(20): 5087-5095.
- [17] HUANG Y, WANG T, ZHAO X, et al. Poly(lactic acid)/graphene oxide-ZnO nanocomposite films with good mechanical, dynamic mechanical, anti-UV and antibacterial properties [J]. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 2015, 90(9): 1677-1684.
- [18] LU Z, MAO C, MEI M, et al. Fabrication of CeO<sub>2</sub> nanoparticle-modified silk for UV protection and antibacterial applications [J]. *Journal of Colloid & Interface Science*, 2014, 435: 8-14.
- [19] ZHU X, YUAN L, LIANG G, et al. Unique UV-resistant and surface active aramid fibers with simultaneously enhanced mechanical and thermal properties by chemically coating Ce<sub>0.8</sub>Ca<sub>0.2</sub>O<sub>1.8</sub> having low photocatalytic activity [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2014, 2(29): 11286-11298.
- [20] YU X, CHEN L, WANG Y, et al. Investigation of UV-resistance and rheological properties of PA66/Nano-CeO<sub>2</sub> Composites [J]. *Plastics Science & Technology*, 2017, 45(2): 30-34.

- [21] CAI H, SHEN D, YUAN L, et al. Developing thermally resistant polydopamine@ nano turbostratic BN@ CeO<sub>2</sub> double core-shell ultraviolet absorber with low light-catalysis activity and its grafted high performance aramid fibers[J]. Applied Surface Science, 2018, 452:389-399.
- [22] 陶宇, 沈娟娟, 李树白, 等. 碳纳米管/CeO<sub>2</sub> 静电自组装制备及其抗紫外线性能[J]. 纺织学报, 2014, 35(10):7-11.
- [23] DI J F, WU X C, CHEN X, et al. Fabrication of PA-6 fiber mixed with nanometer ZnO and CeO<sub>2</sub> with UV radiation resistance[J]. Advanced Materials Research, 2013, 785/786:646-650.
- [24] NI J M, ZHAO X J. Effect of heat-treatment on crystalline phase and UV absorption of 60CeO<sub>2</sub>-40TiO<sub>2</sub> thin films by magnetron sputtering[J]. Journal of Wuhan University of Technology (Materials Science Edition), 2012, 27(5):881-885.
- [25] 邹建光, 狄剑锋. 纳米 ZnO/CeO<sub>2</sub> 抗紫外剂制备工艺研究[J]. 材料导报, 2013(27):49-51.
- [26] UĞURŞS, SARUŞIK M, AKTAŞA H. Nano-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> multilayer film deposition on cotton fabrics by layer-by-layer deposition method[J]. Materials Research Bulletin, 2011, 46(8):1202-1206.
- [27] LI Y, WANG C X, SHANG Y, et al. Properties and synthesis of α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> composite color[J]. Advanced Materials Research, 2011, 189-193:1023-1026.
- [28] LU G, XU J, SUN J, et al. UV-enhanced room temperature NO<sub>2</sub> sensor using ZnO nanorods modified with SnO<sub>2</sub> nanoparticle[J]. Sensors and Actuators B:Chemical, 2012, 162(1):82-88.
- [29] 崔岳玲, 程衍铭, 孙稚源. 纺织品的珍珠纳米整理及紫外线防护性能测试[J]. 上海纺织科技, 2012, 40(9):59-60.
- [30] 程颖, 程衍铭, 孙稚源. 纯棉针织物的珍珠整理剂 PNS 加工[J]. 纺织装饰科技, 2015(3):6-11.
- [31] 张京彬, 刘玉婷, 邢彦军. 纳米磷酸锌的微波合成及对棉的抗紫外线整理[J]. 印染, 2014(24):7-14.
- [32] 史雪萍. 紫外吸收剂柱撑水滑石的插层组装及结构与性能研究[D]. 长春: 东北师范大学, 2009.
- [33] COELHO C, STIMPFLING T, LEROUX F, et al. Inorganic-organic hybrid materials based on amino acid modified hydrotalcites used as UV-absorber fillers for polybutylene succinate[J]. European Journal of Inorganic Chemistry, 2012(32):5252-5258.
- [34] DOWNS E W. UV resistant zinc coated PVC or related plastic pipe: US 4979679A[P]. 1990-12-25.
- [35] BAO C, YANG J, GAO H, et al. In-situ fabrication of highly conductive metal nanowire networks with high transmittance from deep ultraviolet to near infrared[J]. ACS Nano, 2015, 9(3):2502-2509.
- [36] 施庆锋. 改性炭黑的制备及其复合物的紫外吸收和老化行为研究[D]. 上海: 华东理工大学, 2008.
- [37] 苗广远, 张占柱. 纯棉织物的氧化石墨烯防紫外线整理[J]. 印染, 2017(2):35-37.
- [38] JI Y, CAO Y, CHEN G, et al. Flame retardancy and ultraviolet resistance of silk fabric coated by graphene oxide[J]. Thermal Science, 2017, 21(4):1733-1738.
- [39] WU W, ZHANG H, MA H, et al. Functional finishing of viscose knitted fabrics via graphene coating[J]. Journal of Engineered Fibres and Fabrics, 2017, 12(3):1-6.
- [40] CAO J, WANG C. Multifunctional surface modification of silk fabric via graphene oxide repeatedly coating and chemical reduction method[J]. Applied Surface Science, 2017, 405:380-388.

## 《上海纺织科技》征稿启事

《上海纺织科技》创刊于1973年,是由上海市纺织科学研究院主办的综合性纺织技术类期刊,国内外公开发行,已连续八届(1992、1996、2000、2004、2008、2011、2014、2017年)被评为全国中文核心期刊,为中国科技核心期刊及RCCSE中国核心学术期刊。现将本刊来稿要求公示如下:

(1) 内容翔实,数据精确,层次清楚,论点鲜明,行文规范流畅,以5000字以内为宜。作者可通过在线投稿系统 <http://sfkx.cbpt.cnki.net> 或 <http://tg.cntexcloud.com> 投稿,两者选其一即可。作者需先注册、登录后,方可投稿。

(2) 标题、作者名、摘要(100~200字,包括目的、方法、结果、结论)、关键词和所在单位全称,均要求中英文对照,并提供第一作者简介(包括姓名、性别、出生年份、籍贯、职称或职务、从事的研究工作或研究方向)以及详细的通信地址和有效联络方式。基金项目应注明项目名称及编号。

(3) 稿件中应尽量避免繁杂的数学理论公式推导。

(4) 参考文献应根据GB/T 7714—2015《信息与文献 参考文献著录规则》的要求详细列出作者名、题名、书/刊名、出版年份、卷期号、起止页码,图书应有出版者及出版地,报纸、网页还应注明年月日、版次、网址。稿件录用与否一般在一个月内容复。