

計畫名稱：以 UV 光催化奈米級 TiO_2 催化劑對纖維素織物之無甲醛防縮加工之研究

Non-formaldehyde Crease-resist Finishing of Cotton Fabrics with Polycarboxylic Acids and Nanometer Grade TiO_2 by UV Photocatalysis

計畫編號：NSC89-2216-E-034-010

執行期限：89/08/01~90/07/31

計畫主持人：王權泉 教授

執行機構：中國文化大學紡織工程學系

一、中文摘要

本實驗主要是將純棉織物以奈米級二氧化鈦 (TiO_2) 為催化劑，並以不同多元羧酸溶液為交鏈劑經二浸二壓及預乾後，用紫外光 (254nm) 進行光催化以製作無甲醛防縮加工物。其中所採用的不同多元羧酸包括：琥珀酸，檸檬酸，馬來酸酐，1,2,3,4-丁烷四羧酸等。本研究係改變不同交鏈劑種類及濃度、催化劑濃度和紫外光照射時間以探討對棉織物防縮性和物性的影響。由結果顯示棉織物之乾縮摺回復角、濕縮摺回復角及接枝率隨交鏈劑及催化劑濃度以及 UV 光照時間之增加而增加，但催化劑濃度超過 0.8% 或光照時間大於 30 分鐘時反呈下降的趨勢，另，強力、白度、柔軟度則反而隨交鏈劑與催化劑濃度及光照時間之增加而下降。所用的交鏈劑中以 1,2,3,4-丁烷四羧酸交鏈劑之加工織物具有較佳之防縮性和柔軟度，同時也有良好的接枝率、接枝效率與白度等性質。本研究結果與傳統樹脂加工物相比，雖防縮性較傳統樹脂加工物稍差，但強力、白度、柔軟度皆較傳統樹脂加工物佳，尤其在強力方面更甚。

Abstract

A novel method of crease-resist finishing of cotton with polycarboxylic acids and nanometer grade titanium dioxide (TiO_2) as catalyst by UV photocatalysis. Titanium dioxide (TiO_2) has been known for its strong photocatalytic effect for many chemical reactions.

In this research mainly treat cotton fabrics with solution which is composed of TiO_2 nanoparticles catalyst and different polycarboxylic acids by the pad-dry-cure process, then irradiate fabrics with UV light to make nonformaldehyde wrinkle-free products. The main purposes of this study were to find the best amount of TiO_2 catalyst, concentration and type of polycarboxylic acids, and the UV irradiate time, etc., so as to correlate them with the fabric properties such as: dry and wet crease recovery angle, strength retention, whiteness and softness, etc. From the results show that the dry and wet crease recovery, and graft ratio increased with concentration of crosslinking agent and the amount of TiO_2 catalyst and UV irradiate time, but when the amount catalyst is over 0.8% or prolong UV irradiate time over 30 minutes for treated fabrics will has decreasing results. On the other hand, compared with traditional DMDHEU

finishing, the process has better strength, whiteness and softness for finished fabrics than the former results, although it doesn't have as good crease-resist effect as the traditional one. In these polycarboxylic acids, 1,2,3,4-butene tetracarboxylic acid was found that the effect was the best than the others.

Key words : TiO_2 nanoparticles, photocatalyst, crease-resist finishing, crease-recovery angle

二、計畫緣由與目的

棉織物是天然纖維中最為人所喜愛的紡織品之一，因其具有優良之吸濕性、柔軟性及舒適性.....等，但因棉織物本身的挺性較差及遇濕分子鏈易移位，故易縮易縮，因此過去皆利用樹脂加工技術，使纖維分子鏈間形成交鏈，以達防縮防縮的效果 [1]。有關棉織物防縮防縮的處理加工法，以往所使用的加工劑大都屬於尿素衍生物之 N,N'-Dimethylol 的樹脂加工劑 [2-8]，此類樹脂對加工及棉加工物上皆會釋放出含有致癌性的游離甲醛 [9]，不僅造成環境污染且人們穿著亦會受到傷害。因此近年來人們便積極致力於無甲醛防縮防縮加工劑的研究，希望能取代甲醛系交鏈加工劑，但發展至今，祇開發出低甲醛交鏈劑 (諸如：DMDHEU, DMDMEU.....等) 應用於棉織物加工，亦即仍有釋放低游離甲醛的問題存在，因此迄今無甲醛加工劑的應用則尚待研究開發。

過去在諸多研究文獻中發現，多元羧酸 (Polycarboxylic acid, PCA) 應用於棉織物的防縮防縮是未來最有可能的無甲醛加工劑 [10-11]，此類加工劑主要是以 $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 或 H_3PO_4等為催化劑，引發游離基與棉纖維產生交鏈作用而獲致無甲醛之永久免燙織物，但棉織物防縮防縮加工皆必須經過“熱焙 (curing)”過程，而一般“熱焙”的溫度都頗高，約 160°C 以上，因此加工後的織物會產生明顯的黃化，並且使織物有脆化現象，造成織物強力顯著下降、染色不良、手感變差等問題，尤其採用多元羧酸為交鏈加工劑時，上述現象將更為明顯，因棉織物對於酸性介質較敏感所致。目前雖然有人曾利用丁烷基四羧酸 (BTCA) 於特定弱鹼催化劑下進行加工，以降低加工物之物性傷害，但在高溫熱處理時，棉織物仍是會有黃化現象產生，故仍難與現今習用的甲醛系交鏈樹脂相抗衡。但從 1972 年開

始，A. Fujishima(藤島 昭)及 K. Honda(本多健一)發現了 TiO₂ 的光催化作用，以此為契機，開始了多相光催化研究的新紀元[14]，當利用奈米級 TiO₂ 為催化劑時，因奈米 TiO₂ 有頗大的表面積，活性中心多，吸收能力強，且在特定的紫外線光源下具有良好的催化效果[15]，過去雖有人以奈米 TiO₂ 為催化劑並經高溫熱處理方式對棉織物進行防繃加工，但仍然有明顯強力下降及黃化現象產生[16]；因此本研究乃利用奈米 TiO₂ 為催化劑，但不在高溫下行交鏈反應，而採紫外線照射方式，進行光催化作用，以避免黃化及強力下降過大等問題，並可獲致良好防繃效果為目的；同時本研究選擇混合多元羧酸為交鏈劑來進行加工，期望經由不同混合酸的相乘作用(Synergism)達到白度及強力佳且具防繃性之永久免燙棉織物。

三、研究方法

本計畫首先是將已漂白之純白棉胚布再經前處理，以去除織物上之雜質，然後再使用不同多元羧酸(polycarboxylic acid)之溶液為交鏈加工劑，進行二浸二壓之加工，使壓吸率控制在 85%，接著經預乾，以及紫外光的照射催化作用，最後再予以皂洗，水洗及乾燥，且必需確實去除未反應之加工劑及催化劑，以探討交鏈加工劑種類、濃度及催化劑用量與 UV 光照時間等因素對棉織物無甲醛防繃加工的影響。至於相關的實驗流程及加工設定條件如下所列：

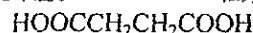
3-1 研究步驟

白色純棉胚布→多元羧酸溶液壓吸(二浸二壓，壓吸率 85%)→預乾→以紫外線光進行催化(30 分鐘)→皂洗(純鹼 5g/L, 60°C, 5 分鐘)→水洗→乾燥→物化性測試

3-2 加工條件

(1) 預處理條件：

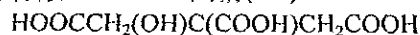
琥珀酸 Succinic acid 簡稱(SUA)



馬來酸酐 Maleic anhydride 簡稱(MA)



檸檬酸 Citric acid 簡稱(CA)



丁烷四羧酸 1,2,3,4-Butanetetracarboxylic acid 簡稱(BTCA)



二羥甲基二羥乙炔尿 Dimethylol-dihydroxyethylene urea 簡稱(DMDHEU)

交鏈劑濃度：2%、4%、6%、8%、10%

奈米 TiO₂ 濃度：0.2%、0.4%、0.6%、0.8%、1.0%

(2) 紫外光催化反應

將催化劑處理之試布置於紫外光下進行照射。

奈米 TiO₂ 催化條件：

紫外光波長：254nm

照射時間：5、15、30、45 分鐘

(3) 繃摺回復角的測試 依 CNS13752L3243 法

(4) 白度的測試 CIE Whiteness Index (白度指數，

WI)：AATCC 110-1989

3-3 研究成果

棉織物經不同多元羧酸處理，並以奈米 TiO₂ 為催化劑，再經 UV 光進行光催化反應，確實可使棉織物具有防繃效果，雖然其抗繃角仍無法達到傳統 DMDHEU 樹脂的防繃性，但本加工法不會有甲醛的釋出問題，符合環保及穿著的安全性，另，此一新加工流程對加工物的物性，諸如：強力、柔軟度及黃化度等階優於傳統 DMDHEU 法，因此往後之研究可再提升其催化效果，且明確瞭解整體的作用機構及最佳的加工條件，將使本研究深具市場應用性及實用價值。

四、結果與討論

4-1 改變交鏈劑濃度、催化劑奈米 TiO₂ 濃度和紫外光照射時間對織物乾濕抗繃性之影響

由圖 1、2 可知棉織物之乾、濕繃摺回復角隨交鏈劑之濃度增加而上升，因為濃度增加時，可參與反應的交鏈劑與織物形成交鏈的可行性增加了。其中以 BTCA 交鏈劑有較佳之抗繃性。

另由圖 3、4 可看出，當催化劑濃度增加時抗繃性會隨著濃度增加而先上升，此因催化劑濃度增加使織物之交鏈反應更完全。當催化劑濃度再繼續增加超過 0.8% 時，可能因催化劑的濃度太大，催化劑附著於織物表面上使得光照射時，形成了較多表面交鏈，纖維內部的交鏈量於是減少，然而織物表面之交鏈於皂洗時會被洗去不少，因此催化劑的濃度太大反而不利於形成分子間的共價交鏈；另一原因是本研究之壓吸率係固定控制在 85%，當催化劑濃度增加時，整體交鏈劑的比例相對減少，因而使得可交鏈的量降低，亦是造成防繃性下降的重要原因之一。

由圖 5、6 可得知，隨著光照時間增加時，催化的效果亦增加，使交鏈形成於織物上的量變多了，因此抗繃性隨光照時間增加而提升，但當照射時間超過 30 分鐘後，若繼續照射其抗繃性反而會呈稍降現象，此原因可能是長時間的紫外光照射，導致交鏈斷裂分解，因此抗繃性亦隨之下降。

4-2 改變交鏈劑濃度、催化劑奈米 TiO₂ 濃度和紫外光照射時間對織物強力之影響

由圖 7-9 可知，當交鏈劑、催化劑濃度及光照時間增加使織物交鏈增加時，導致應力集中而造成強力降低，但與傳統樹脂防繃加工相較，本研究強力下降頗小。其中 MA 交鏈劑因為有效分子間共價交鏈良好，且交鏈劑之 PH 值較低，導致加工物強力下降稍大外，其餘皆能維持良好的性能。另外圖 8 及圖 9 中亦可得知，當催化劑奈米 TiO₂ 濃度超過 0.8% 及光照時間大於 30 分鐘後，加工物之經向強力損失反而減少，亦即加工物具較佳之強力，顯然加工織物之有效分子間共價交鏈減少，其原因與前面 4-1 節中所述相同。

4-3 改變交鏈劑濃度、催化劑奈米 TiO_2 濃度和紫外光照射時間對織物白度之影響

由圖 10-11 可知，隨著交鏈劑及光照射時間增加時，對織物的白度有損失但並不明顯，其中 BTCA、SUA 交鏈劑白度損失較少。此因織物在預乾與催化的過程中所需的溫度並不高，不像傳統樹脂加工須於高溫下進行熱處理交鏈，易造成織物的黃化。本研究之加工法確實可改善傳統樹脂防繃加工時，織物白度下降之問題。

4-4、改變交鏈劑濃度對織物柔軟度之影響

由圖 12 可知，當交鏈劑、催化劑濃度及光照射時間增加時，織物交鏈量增加，因此織物變得較硬挺，柔軟度有下降的趨勢。其中奈米 TiO_2 催化劑過多及光照時間過久時柔軟度反而有增加的現象，其原因為加工物整體交鏈量下降所致。

4-5 不同交鏈劑以奈米催化與傳統交鏈樹脂加工之比較

由表一可知，利用無甲醛交鏈劑加工織物的強力、白度和柔軟度比起傳統 DMDHEU 加工來得好，尤其是強力更是優良，但乾、濕摺摺回復角和接枝率、接枝效率則較傳統 DMDHEU 加工差。

五、結論

- (1) 防繃性方面，無甲醛交鏈劑中以 BTCA 處理織物有較佳之防繃性，但與比傳統樹脂加工法相較，本研究之織物防繃性則仍需再提升加強。
- (2) 織物加工後，其乾、濕摺摺回復角隨交鏈劑濃度、催化劑奈米 TiO_2 濃度和紫外光照射時間之增加而上升，但當催化劑奈米 TiO_2 濃度超過 0.8% 和紫外光照射時間大於 30 分鐘，其乾濕摺摺回復角會反呈下降，但強力、白度、柔軟度反而皆會提升，因此若考慮有效防繃性及加工物性能，則催化劑用量及光照時間應適當選擇為佳。
- (3) 棉織物經加工後，其強力、白度及柔軟度等性質係隨著交鏈劑濃度、催化劑用量及 UV 光照時間之增加而稍呈下降，但影響較小，若與傳統 DMDHEU 樹脂熱處理法相較，本研究之加工物仍具有頗佳的原布性質。
- (4) 本新加工法無甲醛釋出的問題，比傳統樹脂加工更符環保要求及使用安全性。

六、參考文獻

- (1) 本宮達也；最新纖維加工技術，日本纖維機械學會，日本，PP 33-40 (1976)
- (2) G.C. Tesoro, S.B. Sello, and D.R. Moore, Polymethylol Polycarbamates in Durable Press, *Tex. Res. J.*, vol.39, PP 471-479 (1969)
- (3) N.R. Bertoniere and S.P. Rowland, Improved Durable Press Cotton via Polymeric N-Methylol Reagents, *Tex. Res. J.*, vol.46, PP 311-318 (1976)
- (4) N.R. Bertoniere and S.P. Rowland, Relationships Between Improve Performances and Structural Features of N-Methylol Polyethylene Ureas and NMP-Cottons, *Tex. Res. J.*, vol.51, PP 9-17 (1981)
- (5) N.R. Bertoniere, M.K. Black and S.P. Rowland, N-Methylol Polyethylene Ureas-Reagents Yielding Durable-Press Cotton Fabrics with Improved Retention of Strength-Abrasion resistance, *Tex. Res. J.*, vol.48, PP 664-672 (1978)
- (6) H.E. Bille and H.A. Peterson, Substituted Propylene Urea in Conventional-Wet and Moist Curing, *Tex. Res. J.*, vol.37, PP 264-276 (1967)
- (7) H. Mark, Normans. Wooding, Sheldon M. Atlas, *Chemical Aftertreatment of Textiles*, New York, PP 281-286 (1971)
- (8) 鹽澤和男，染色仕上加工技術，地人書館，日本，PP 281-286 (1991)
- (9) Clark M. Welch and Julie G. Peters, Malic as Nonformaldehyde DP Finishing Agent Activated by BTCA and Polymer Additives, *Textile Chemist and Colorist*, No.10, PP 33-37 (1997)
- (10) Laemmermann, D., New Possibilities for Non-Formaldehyde Finishing of Cellulosic Fibers, *Melliand Textile*, No.3, PP. 274-279 (1992)
- (11) Welch, C.M., Tetracarboxylic Acids as Formaldehyde-Free Durable Press Finishing Agents, *Tex. Res. J. No.58*, PP. 480-486 (1988)
- (12) 王權泉、林慧琳，棉織物經非甲醛系檸檬酸處理其抗繃性及物性之研究 (Part I)-催化劑種類與混合比及熱處理溫度與時間之影響，華岡紡織期刊，第一卷，第一期，PP 60-65 (1994)
- (13) 王權泉、楊勝傑，棉織物經非甲醛系檸檬酸處理其抗繃性及物性之研究 (Part II)-樹脂濃度及熱處理溫度與時間之影響，華岡紡織期刊，第一卷，第一期，PP 66-70 (1994)
- (14) A. Fujishima, K. Honda, *Nature*, 37, 328 (1972)
- (15) 周淑全、葉信宏，光觸媒技術運用簡介，工業材料，第 150 期，168-172 (1999)
- (16) 陳國強，納米 TiO_2 催化劑馬來酸酐的防繃整理，印染，第一期，14-17 (1999)
- (17) N. Servpune, E. Pelizzetti, *Photocatalysis: Fundamentals and Application*, Wiley Interscience, New York (1989)
- (18) 竹內浩士、村澤貞夫、指宿堯嗣，光觸媒世界，工業調查會，28-40，日本 (1998)

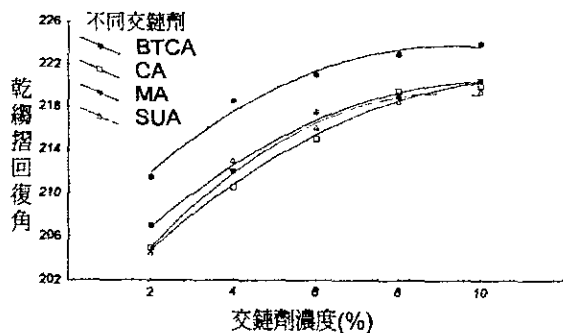


圖 1 改變交鏈劑濃度對織物處理後乾縐摺回復角之影響(原布乾縐摺回復角為 186.5 度，固定催化劑奈米 TiO₂ 濃度 0.6%)

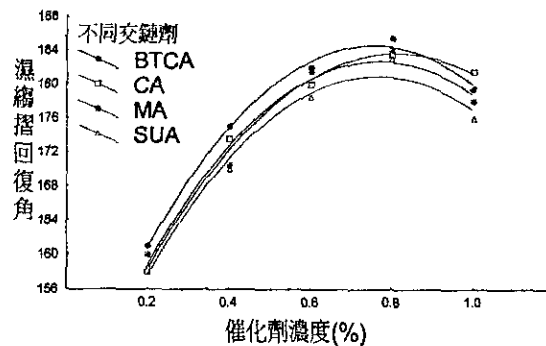


圖 4 改變催化劑奈米 TiO₂ 濃度對織物濕縐摺回復角之影響(原布濕縐摺回復角為 148 度，固定交鏈劑濃度 10%)

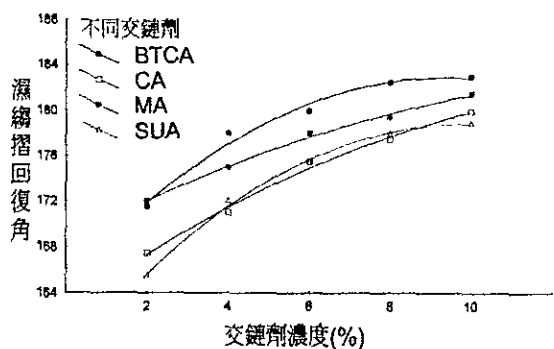


圖 2 改變交鏈劑濃度對織物處理後濕縐摺回復角之影響(原布濕縐摺回復角為 148 度，固定催化劑奈米 TiO₂ 濃度 0.6%)

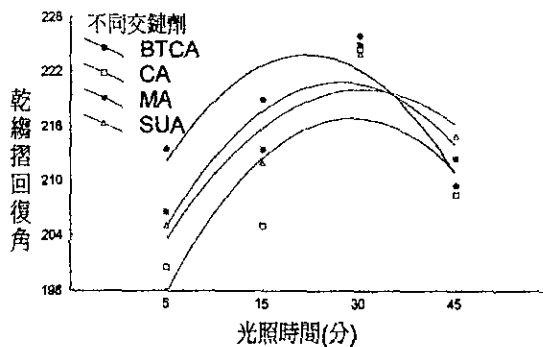


圖 5 改變紫外光照射時間對織物處理後乾縐摺回復角之影響(原布乾縐摺回復角為 186.5 度，固定交鏈劑濃度 10%)

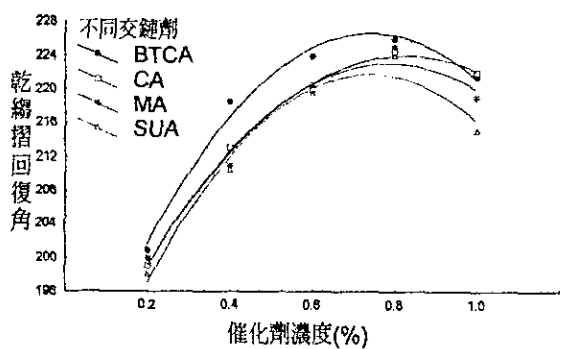


圖 3 改變催化劑奈米 TiO₂ 濃度對織物處理後乾縐摺回復角之影響(原布乾縐摺回復角為 186.5 度，固定交鏈劑濃度 10%)

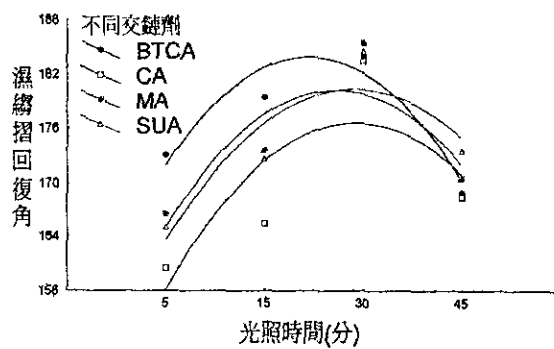


圖 6 改變紫外光照射時間對織物處理後濕縐摺回復角之影響(原布濕縐摺回復角為 148 度，固定交鏈劑濃度 10%)

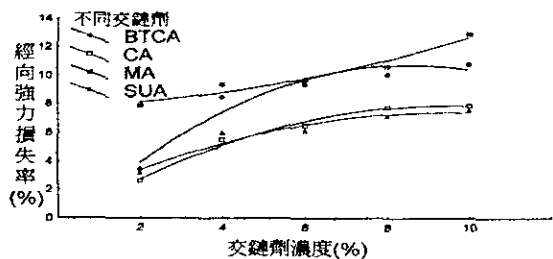


圖 7 改變交鏈劑濃度對織物處理後強力之影響(原布強力為 32kgf，固定催化劑奈米 TiO₂ 濃度 0.6%)

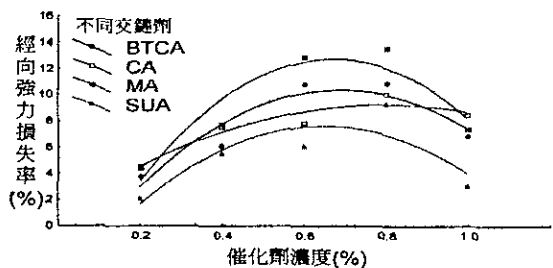


圖 8 改變催化劑奈米 TiO₂ 濃度對織物處理後強力之影響(原布強度為 32kgf，固定交鏈劑濃度 10%)

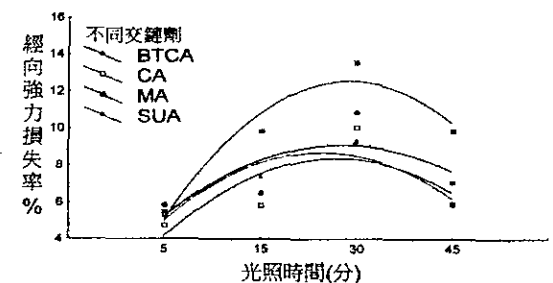


圖 9 改變紫外光照射時間對織物處理後強力之影響(原布強度為 32kgf，固定交鏈劑濃度 10%)

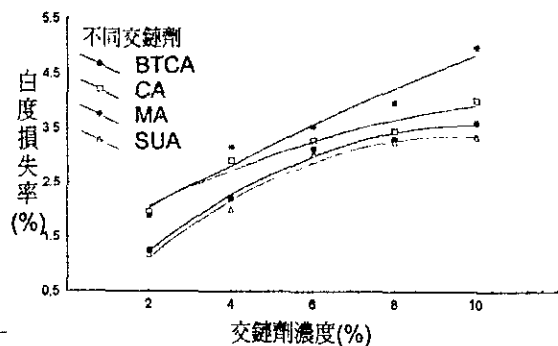


圖 10 改變交鏈劑濃度對織物處理後白度之影響(原布白度為 82，固定催化劑奈米 TiO₂ 濃度 0.6%，紫外光照射時間 30 分鐘)

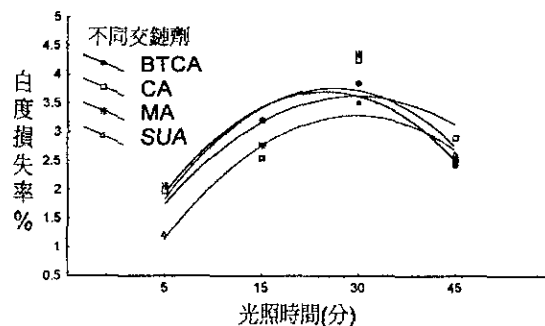


圖 11 改變紫外光照射時間對織物處理後白度之影響(原布白度為 82，固定交鏈劑濃度 10%，催化劑奈米 TiO₂ 濃度 0.8%)

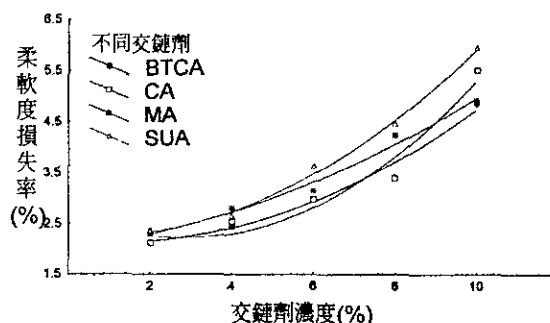


圖 12 改變交鏈劑濃度對織物處理後柔軟度之影響(原布柔軟度 118mm，固定催化劑奈米 TiO₂ 濃度 0.6%，紫外光照射時間 30 分鐘)

表一：比較無甲醛交鏈劑與傳統 DMDHEU 加工織物的性質(MgCl₂ 0.6%，DMDHEU 6%)

催化劑	MgCl ₂	奈米 TiO ₂			
交鏈劑	DMDHEU	BTCA	CA	MA	SUA
DCRA	280.5	226	224.5	225	224
WCRA	239.5	185.5	183.5	184	184.5
接枝率	2.83	2.2	2.24	2.79	2.75
接枝效率	33.29	29.65	26.35	32.82	32.35
強力損失率	48.91	10.86	10.05	13.56	9.28
白度損失率	6.42	3.85	4.26	4.36	3.5
柔軟度損失率	8.47	4.91	5.68	5.08	6.02