

行政院國家科學委員會補助專題研究計畫

成果報告
 期中進度報告

(計畫名稱)

奈米 TiO_2 複合催化劑經外加電場及 UV 光催化對棉織物以多元羧酸行無甲醛防繡加工之研究

計畫類別： 個別型計畫 整合型計畫

計畫編號：NSC 91-2216-E-034-010-

執行期間：91 年 08 月 01 日至 92 年 07 月 31 日

計畫主持人：王權泉

共同主持人：

計畫參與人員：

成果報告類型(依經費核定清單規定繳交)： 精簡報告 完整報告

本成果報告包括以下應繳交之附件：

赴國外出差或研習心得報告一份

赴大陸地區出差或研習心得報告一份

出席國際學術會議心得報告及發表之論文各一份

國際合作研究計畫國外研究報告書一份

處理方式：除產學合作研究計畫、提升產業技術及人才培育研究計畫、列管計畫及下列情形者外，得立即公開查詢

涉及專利或其他智慧財產權， 一年 二年後可公開查詢

執行單位：中國文化大學紡織工程學系

可供推廣之研發成果資料表

■ 可申請專利

■ 可技術移轉

日期：92年08月10日

<p>國科會補助計畫</p>	<p>計畫名稱： 奈米 TiO₂ 複合催化劑經外加電場及 UV 光催化對棉織物以多元羧酸行無甲醛防縐加工之研究 計畫主持人：王權泉 計畫編號：NSC 91-2216-E-034-010- 學門領域：高分子</p>
<p>技術/創作名稱</p>	
<p>發明人/創作人</p>	<p>王權泉</p>
<p>技術說明</p>	<p>中文： 本研究主要係以奈米級 TiO₂ 為催化劑、多元羧酸(BTCA、MA、SUA、CA)為無甲醛交鏈劑，經紫外光作用下將純棉織物進行防縐加工之研究，其中主要改變複合催化劑用量比、交鏈劑種類及紫外光與電場作用時間等條件；以深入探討不同加工條件對棉織物防縐性(乾、濕縐摺回復角)、物性(接枝率、接枝效率、強力、白度、柔軟度)、表觀分析(SEM)之影響。由實驗結果發現以 TiO₂ 與 Ag 複合用量比為 1/4、交鏈劑濃度 10% 及光照 30min 可得最大的抗縐角。且織物經加工後，其強力、白度及結晶度則稍有下降現象。另外織物的柔軟度於加工後將呈明顯改善。而外加電場於奈米 TiO₂ 光催化系統中，將可明顯縮短加工所需時間，提高光催化的作用效果，而得到頗佳的防縐性，但織物強力及白度的下降亦較明顯。</p> <p>英文： This research mainly treats cotton fabric with solution, which is composed of nanoparticles of TiO₂ photocatalyst and different polycarboxylic acids, and prepared by two dips-two-nips, pre-drying and photocatalyzed by UV irradiation to produce non-formaldehyde crease resistant fabric. The influence of the acid concentration, complex catalyst additive level, UV irradiation time and electric field on crease-resist and physical properties (graft ratio, graft effectively, strength retention, whiteness and softness), surfacial microstructure change was investigated. Nanometer grade TiO₂ matched with other auxiliary agents as complex photocatalytic play an important role, too. The complex ratio of nanometer grade TiO₂ and Ag reach to 1:4, crosslinking agent concentration was 10 % and UV light exposed was 30min could obtain excellent wrinkle recovery angle. The strength and whiteness were decreased. Addition of electron field were shorten the time of process, can obtain excellent photocatalytic action, but had lower breaking strength retention and whiteness.</p>
<p>可利用之產業 及 可開發之產品</p>	<p>奈米材料在紡織工業上的應用除了本小組於去年開始進行外，目前國內仍未有人研究，實在值得重視，本計畫以外加電場及 UV 光同時作用下，對奈米級 TiO₂ 及複合催化劑進行反應，而獲致無甲醛之永久免燙棉，不僅提高產品的附加價值，改善加工物之物性，避免黃變的產生，此一創舉不僅解決甲醛的環保問題及人體之</p>

	傷害，也為奈米材料在紡織的應用領域開啟了另一嶄新的研究方向，不僅對學術界有所助益，且對業界之無甲醛防縮加工提供另一有效的加工技術。
技術特點	本加工法確實可使棉織物具有良好防縮效果，且加工物之強力及白度損失相當小，徹底克服過去抗縮性與強力無法平衡的問題，同時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，
推廣及運用的價值	奈米科技的應用，在全球各處都尚處於萌芽階段，美日德等少數高科技國家雖以初具基礎，但成長空間仍然很大，尤其，奈米科技為國家現階段所訂定的重點科技，因此唯有積極投入研究才是當前的首要工作，

- ※ 1. 每項研發成果請填寫一式二份，一份隨成果報告送繳本會，一份送 貴單位研發成果推廣單位（如技術移轉中心）。
- ※ 2. 本項研發成果若尚未申請專利，請勿揭露可申請專利之主要內容。
- ※ 3. 本表若不敷使用，請自行影印使用。

計畫名稱：奈米 TiO₂ 複合催化劑經外加電場及 UV 光催化對棉織物以多元羧酸行無甲醛防縐加工之研究

The Study of Non-formaldehyde Crease-Resist Finishing of Cotton Fabrics with Polycarboxylic Acids under UV Light and add on the electric field by Nanometer Grade TiO₂ as Catalyst

計畫編號：NSC-91-2216-E-034-010

執行期限：91/08/01~92/07/31

計畫主持人：王權泉

執行機構：中國文化大學紡織工程學系

一、中文摘要

本研究主要係以奈米級 TiO₂ 為催化劑、多元羧酸(BTCA、MA、SUA、CA)為無甲醛交鏈劑，經紫外光作用下將純棉織物進行防縐加工之研究，其中主要改變複合催化劑用量比、交鏈劑種類及紫外光與電場作用時間等條件；以深入探討不同加工條件對棉織物防縐性(乾、濕縐摺回復角)、物性(接枝率、接枝效率、強力、白度、柔軟度)、表觀分析(SEM)之影響。由實驗結果發現以 TiO₂ 與 Ag 複合用量比為 1/4、交鏈劑濃度 10 % 及光照 30min 可得最大的抗縐角。且織物經加工後，其強力、白度及結晶度則稍有下降現象。另外織物的柔軟度於加工後將呈明顯改善。而外加電場於奈米 TiO₂ 光催化系統中，將可明顯縮短加工所需時間，提高光催化的作用效果，而得到頗佳的防縐性，但織物強力及白度的下降亦較明顯。

Abstract

This research mainly treats cotton fabric with solution, which is composed of nanoparticles of TiO₂ photocatalyst and different polycarboxylic acids, and prepared by two dips-two-nips, pre-drying and photocatalyzed by UV irradiation to produce non-formaldehyde crease resistant fabric. The influence of the acid concentration, complex catalyst additive level, UV irradiation time and electric field on crease-resist and physical properties (graft ratio, graft effectively, strength retention, whiteness and softness), surfacial microstructure change was investigated.

Nanometer grade TiO₂ matched with other auxiliary agents as complex photocatalytic play an important role, too. The complex ratio of nanometer grade TiO₂ and Ag reach to 1:4,

crosslinking agent concentration was 10 % and UV light exposed was 30min could obtain excellent wrinkle recovery angle. The strength and whiteness were decreased. Addition of electron field were shorten the time of process, can obtain excellent photocatalytic action, but had lower breaking strength retention and whiteness.

二、前言及研究目的

棉花屬天然纖維素纖維，主要是由 β-葡萄糖所組成之同元多醣，由於纖維內部含有大量的 -OH 基團，具優良親水性(回潮率約為 8.5 %)，且本身結構有特殊的天然撚迴，因此一般棉織物皆具有高吸濕性、透氣性、易染色、質地柔軟及穿著舒適等優點，在現今講求休閒生活的年代，以棉為素材所製成的衣著仍然廣為大眾所喜愛。

過去在諸多研究文獻中發現，多元羧酸是未來最有可能應用於棉織物防縐之無甲醛加工劑[1-2]，此類加工劑主要是以次磷酸鈉...等磷酸鹽為催化劑，進而將羧酸轉換為酸酐結構，而與棉織物行酯化交鏈反應，但由於加工溫度必須於 160°C 以上進行，尤其在多元羧酸的作用下，造成織物強力、白度及手感均有明顯下降的趨勢，難以與傳統甲醛系樹脂相抗衡。

從 1972 年開始，A. Fujishima (藤島 昭) 及 K. Honda (本多健一) 發現了 TiO₂ 光催化作用，開始了多相光催化研究的新紀元[3]。由於奈米級 TiO₂ 有大的比表面積，活性中心多，吸收能力強，且於特定波長的紫外光源下能有良好的催化效果[4-8]，過去雖有研究以奈米 TiO₂ 為催化劑並經高溫熱處理方式對棉織物進行防縐加工，但仍然有明顯強力下降及黃化現象的產生[9]。因此本研究於國科

會補助下利用奈米級 TiO₂ 為催化劑，並使用紫外光於室溫下進行光催化防縮加工，確實能改善因高溫作用下所造成的織物強力不佳及黃化現象的產生[10-12]。

此外本研究探討以外加電場作用時間及複合催化劑種類，對棉織物的無甲醛防縮加工及物性之變化予以深入地研究，使奈米科技於未來能有效地應用於紡織工業，並獲致更環保、安全及健康的紡織品。

三、研究方法

(1) 研究步驟

白色純棉織物→退漿、精練處理→水洗→烘乾→壓吸液配置→壓吸(二浸二壓，壓吸率約 85%)→預乾(60°C×3min)→紫外光照射→皂洗(60°C×5min)→水洗→烘乾→物化測試(乾、濕縮摺回復角、斷裂強力、撕裂強力、白度、接枝率、接枝效率、柔軟度、ESCA、FTIR 官能基定性分析、SEM 表觀分析)

(2) 防縮加工條件

催化劑：奈米級 TiO₂、Ag、ZrO₂、SiO₂、MgCl₂

多元羧酸交鏈劑：BTCA、MA、SUA、CA
TiO₂/ 複合催化劑用量比：1/0、1/1、1/2、1/3、1/4

多元羧酸交鏈劑濃度：2%、4%、6%、8%、10%

電量放電時間：1~5min

預乾條件：60°C×3min

(3) 乾、濕縮摺回復角測定：依據 ASTM D1295-67 法測定

(4) 接枝率、接枝效率測試

接枝率(%) = $\frac{\text{接枝後絕乾重} - \text{接枝前絕乾重}}{\text{接枝前絕乾重}} \times 100$

接枝效率(%) = $\frac{\text{接枝後絕乾重} - \text{接枝前絕乾重}}{(\text{壓吸後} - \text{壓吸前}) \times \text{交鏈劑濃度}} \times 100$

絕乾重：加工布經 105°C×2hr 烘乾並稱重之。

(5) 織物斷裂強度測試：依據 ASTM D1682-64 法測定

(6) 織物白度測試：依 AATCC 110-2000 法測定

(7) 柔軟度測試：依 CNS 12915 L3233 法測定

四、結果與討論

4-1 固定光催化條件於外加電場對加工織物防縮性及物性的影響

圖 4-1 及圖 4-2 分別為改變加工方式及加工時間對棉織物乾、濕縮摺回復角之影響。由圖可知，隨著加工時間的增加，織物的防縮性亦隨之增加；且加工方式以電場+UV 光同時作用下，可獲得較佳的防縮性，此乃電場將增進光催化劑上電子與電洞之形成，進而提升光催化效果，並明顯減少加工所需要的時間。

因此，電場應用於本加工法確實可有效提升催化效果，縮短加工時間，而可獲致良好的防縮效果。

由圖 4-3 及圖 4-4 顯示，此三種加工法皆會隨加工時間的增加，而提高棉織物上的交鏈量，其中以電場+UV 光同時作用下，可使接枝率及接枝效率顯著提高。

圖 4-5 為改變加工方式及加工時間對棉織物強力之影響。由圖顯示，加工方式以電場及電場+UV 同時作用下，增加電場作用時間，將造成加工織物強力呈下降之趨勢，此乃因纖維受電場能量作用，使纖維結構受損，而使強力下降所致，可由圖 4-6~圖 4-9 得知此現象。

由圖 4-10 可發現隨著加工時間的增長，加工物皆有黃化現象發生，尤其是在電場作用下，織物白度下降將較明顯，其原因乃外加電場之高能所致。

隨著加工時間增加，柔軟度稍有增加的現象，如圖 4-11 所示；同時由實驗發現，電場+UV 光同時作用較其他加工方式，對織物柔軟度影響更為顯著。

4-2 固定光催化條件及外加電場對不同多元羧酸交鏈劑防縮加工之影響

圖 4-12~圖 4-15 分別為不同交鏈劑種類及加工時間對棉織物乾、濕縮摺回復角、接枝率與接枝效率之影響。電場作用下可有效提升 TiO₂ 光催化效率，明顯縮短加工所需的時間，因此隨著電場+UV 光作用時間增加，可提高多元羧酸與織物的交鏈作用，進而可獲得較佳的防縮性及接枝效果。另，四種羧酸交鏈劑以 BTCA 仍有良好的防縮性及接枝效果。

由實驗發現，電場能量作用會使纖維結構受損，而導致強力下降及柔軟度增加，如圖 4-16、圖 4-18 所示，且因外加電場之能量

較高，亦使織物白度下降較明顯，由圖 4-17 可得知此現象。

由表 4-1 可發現，隨著加工方式的改變，對棉織物有不同程度的影響，其中以電場+UV 光作用 5 分鐘，可使織物有較佳的防縐性，且明顯地縮短了加工時間，但因為電場作用會損害織物的物性，使得強力及白度下降較明顯；而四種多元羧酸交鏈劑中，防縐性大小依次為 BTCA > CA = MA > SUA。

由表 4-2 可知，以奈米 TiO_2 / Ag 為複合催化劑，且單獨以紫外光作用 30 分鐘有最好的防縐效果；但礙於加工時間過長，因此若以 TiO_2 / Ag 為複合催化劑，CA 為無甲醛交鏈加工劑，以電場+UV 光同時作用 5 分鐘對棉織物進行防縐加工，不僅可提高織物的防縐性，亦改善因高溫熱催化對織物造成黃化及強力不佳的問題，使織物的物性保持一定水準，本加工法完全克服了甲醛對人體傷害及環保問題，同時也為奈米材料在紡織的應用領域開啟了另一嶄新的研究方向。

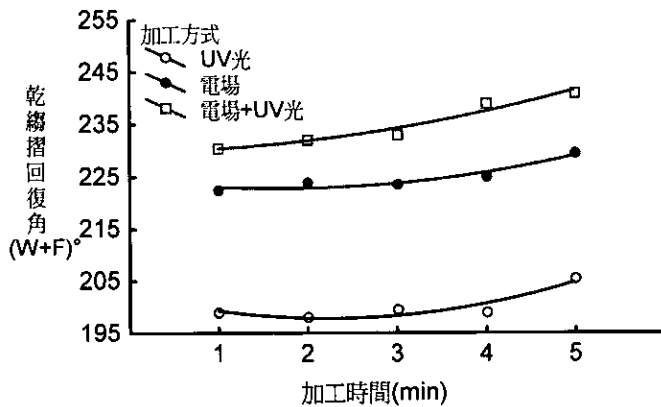


圖 4-1 固定光催化條件於外加電場對棉織物乾縐摺回復角之影響 (TiO_2 濃度 0.8 %、CA 濃度 10 %、原布之乾縐摺回復角 198.5°)

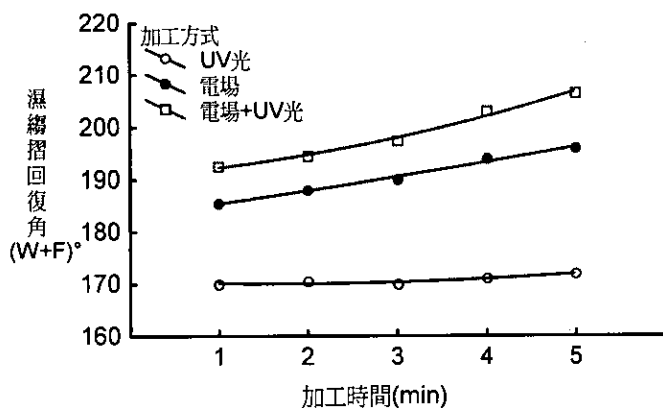


圖 4-2 固定光催化條件於外加電場對棉織物濕縐摺回復角之影響 (TiO_2 濃度 0.8 %、CA 濃度 10 %、原布之乾縐摺回復角 169.0°)

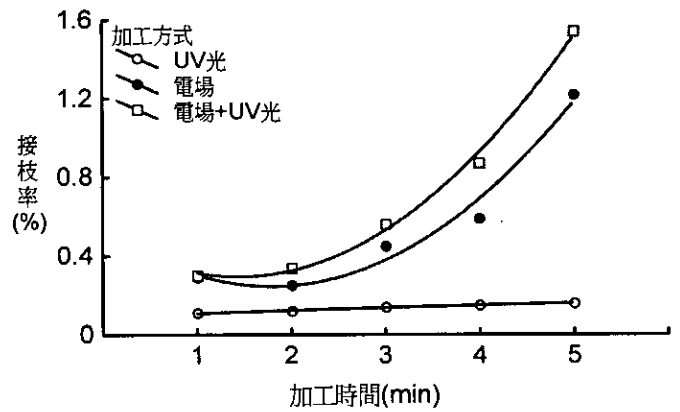


圖 4-3 固定光催化條件於外加電場對棉織物接枝率之影響 (TiO_2 濃度 0.8 %、CA 濃度 10 %)

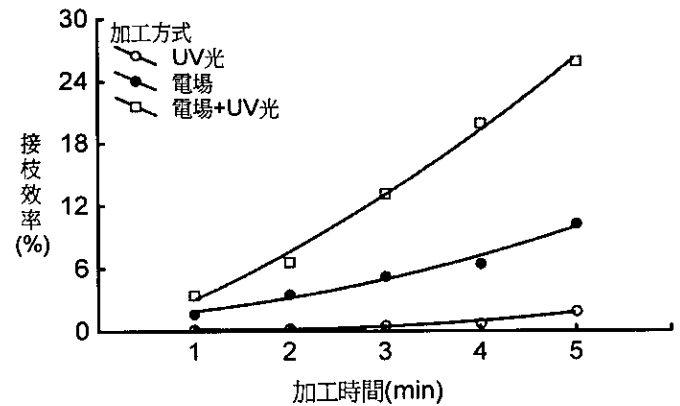


圖 4-4 固定光催化條件於外加電場對棉織物接枝效率之影響 (TiO_2 濃度 0.8 %、CA 濃度 10 %)

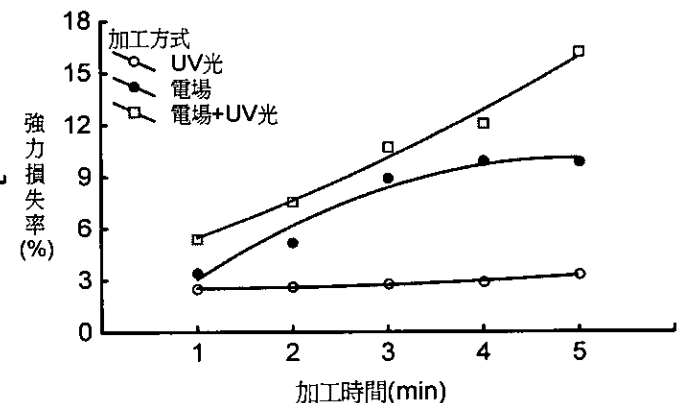


圖 4-5 固定光催化條件於外加電場對棉織物強力之影響 (TiO_2 濃度 0.8 %、CA 濃度 10 %、原布之強力為 25.4 kgf)

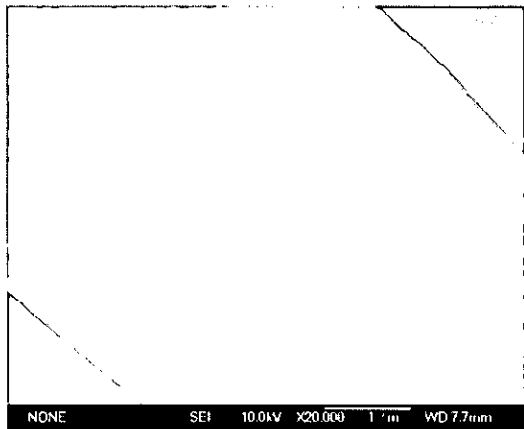


圖 4-6 未經防縮加工之棉纖維 SEM 照片

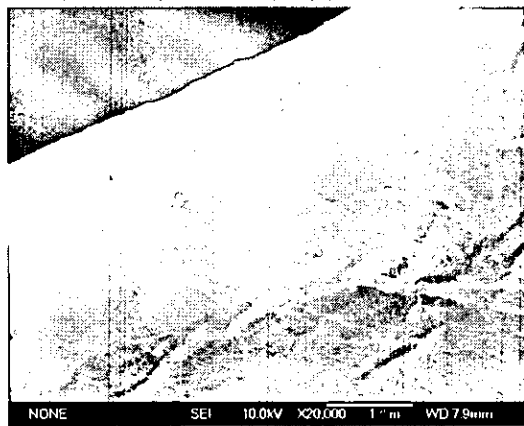


圖 4-7 棉纖維經電場+UV 光處理 1min 之 SEM 照片

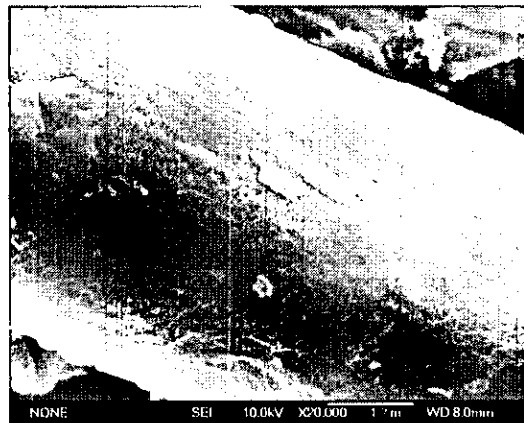


圖 4-8 棉纖維經電場+UV 光處理 3min 之 SEM 照片

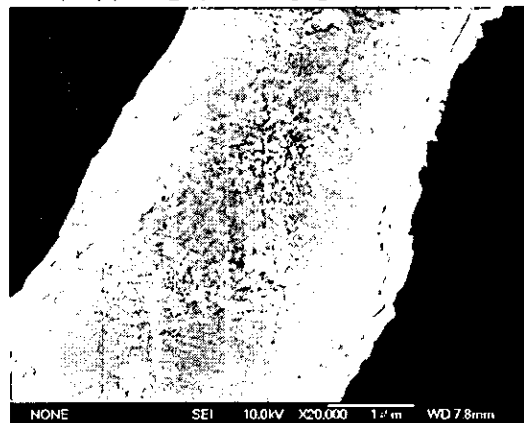


圖 4-9 棉纖維經電場+UV 光處理 5min 之 SEM 照片

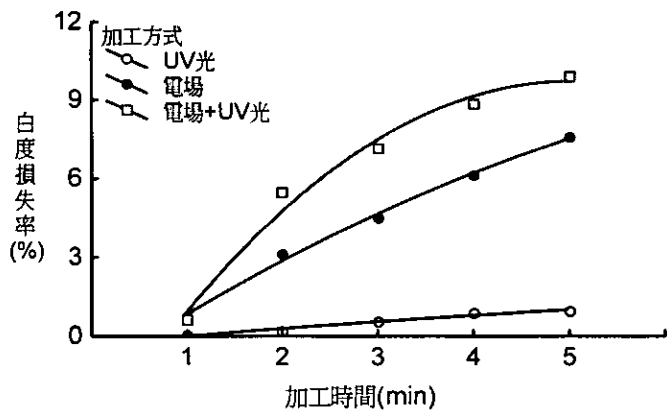


圖 4-10 固定光催化條件於外加電場對棉織物白度之影響 (TiO_2 濃度 0.8 %、CA 濃度 10 % 原布之白度為 103.05)

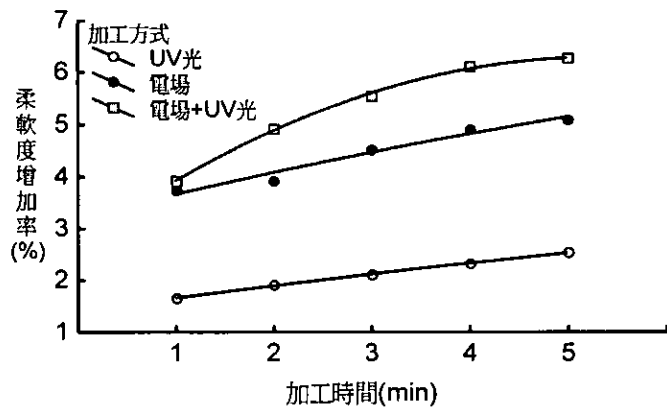


圖 4-11 固定光催化條件於外加電場對棉織物柔軟度之影響 (TiO_2 濃度 0.8 %、CA 濃度 10 %、原布之懸垂長度為 110.5mm)

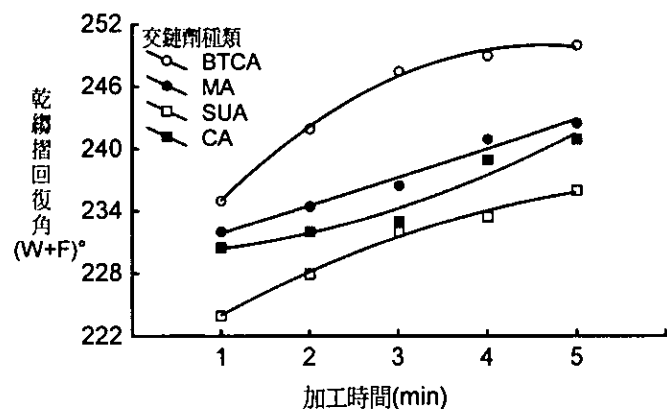


圖 4-12 固定光催化條件及外加電場對不同交鏈劑之棉織物乾縮摺回復角的影響 (TiO_2 濃度 0.8 %、交鏈劑濃度 10 % 及電場+UV 光作用、原布之乾縮摺回復角 198.5°)

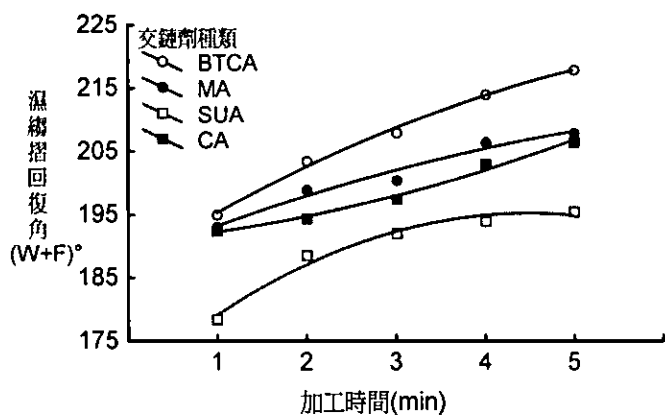


圖 4-13 固定光催化條件及外加電場對不同交鏈劑之棉織物濕縐摺回復角的影響 (TiO₂ 濃度 0.8 %、交鏈劑濃度 10 %及電場+UV 光作用、原布之濕縐摺回復角 169.0°)

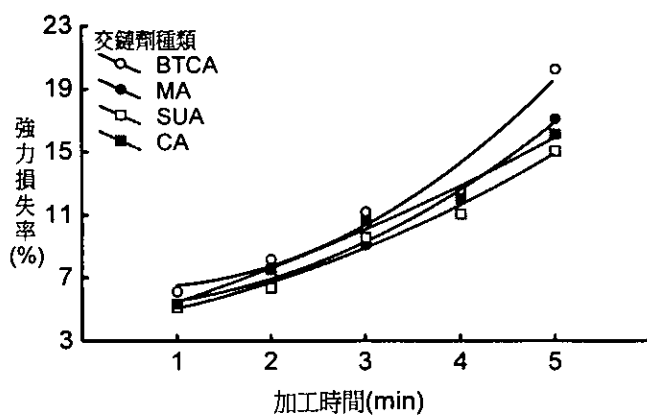


圖 4-16 固定光催化條件及外加電場對不同交鏈劑之棉織物強力的影響 (TiO₂ 濃度 0.8 %、交鏈劑濃度 10 %、電場+UV 光作用、原布之強力為 25.4 kgf)

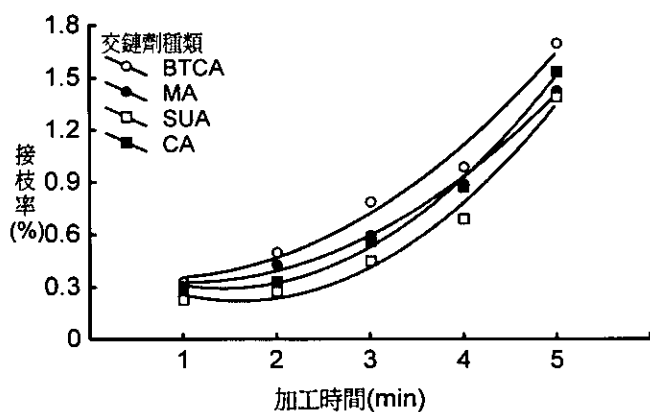


圖 4-14 固定光催化條件及外加電場對不同交鏈劑之棉織物接枝率的影響 (TiO₂ 濃度 0.8 %、交鏈劑濃度 10 %及電場+UV 光作用)

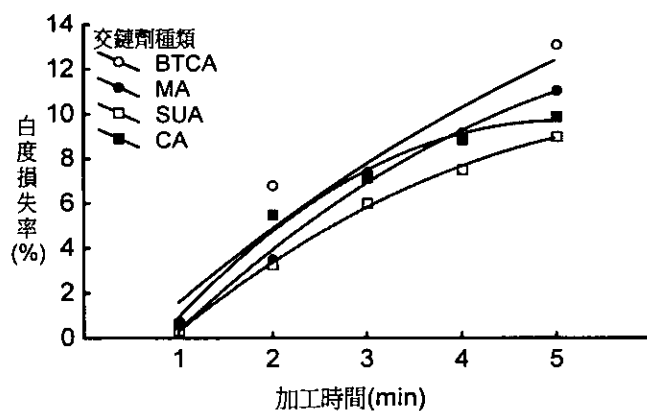


圖 4-17 固定光催化條件及外加電場對不同交鏈劑之棉織物白度的影響 (TiO₂ 濃度 0.8 %、交鏈劑濃度 10 %電場+UV 光作用、原布之白度為 103.05)

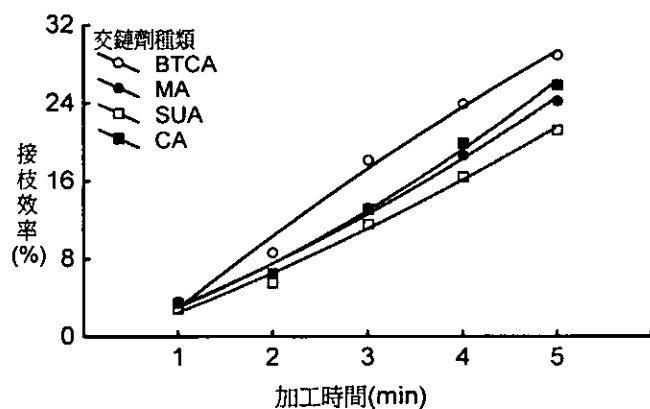


圖 4-15 固定光催化條件及外加電場對不同交鏈劑之棉織物接枝效率的影響 (TiO₂ 濃度 0.8 %、交鏈劑濃度 10 %及電場+UV 光作用)

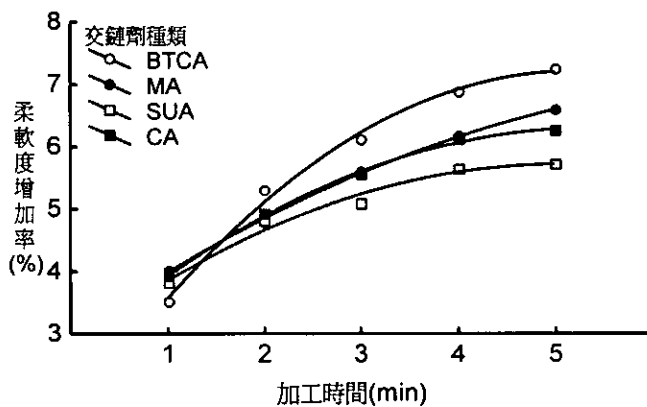


圖 4-18 固定光催化條件及外加電場對不同交鏈劑之棉織物柔軟度的影響 (TiO₂ 濃度 0.8 %、交鏈劑濃度 10 %電場+UV 光作用、原布之懸垂長度為 110.5mm)

表 4-1 固定光催化條件及外加電場對不同交鏈劑之棉織物物性的影響 (TiO₂ 濃度 0.8 %、交鏈劑濃度 10 %)

交鏈劑 種類	加工條件	縮摺回復角 (W+F) [*]		強力 損失率 (%)	白度 損失率 (%)	接枝率 (%)
		乾	濕			
BTCA	紫外光光照 5min	213.5	178.0	3.89	1.01	0.20
	紫外光光照 30min	226.0	185.5	6.77	2.96	0.34
	電場 5min	243.0	201.5	10.22	8.83	1.34
	電場+紫外光光照 5min	250.0	218.0	20.30	13.10	1.70
MA	紫外光光照 5min	206.5	172.5	3.48	0.81	0.17
	紫外光光照 30min	221.0	182.0	6.48	1.98	0.29
	電場 5min	222.5	192.0	9.89	7.82	1.23
	電場+紫外光光照 5min	242.5	208.0	17.17	11.08	1.43
SUA	紫外光光照 5min	200.5	171.5	2.76	0.95	0.14
	紫外光光照 30min	218.0	177.0	5.97	2.12	0.25
	電場 5min	220.5	189.5	8.92	6.26	1.19
	電場+紫外光光照 5min	236.0	195.5	15.07	9.00	1.39
CA	紫外光光照 5min	205.5	172.0	3.31	0.96	0.16
	紫外光光照 30min	219.0	178.0	6.37	2.26	0.26
	電場 5min	229.5	196.0	9.86	7.58	1.22
	電場+紫外光光照 5min	241.0	206.5	16.19	9.91	1.54

表 4-2 固定光催化條件及外加電場對不同複合催化劑之棉織物物性的影響 (TiO₂ 濃度 0.8 %、TiO₂ / 複合催化劑用量比= 1/4、CA 濃度 10 %)

複合催化 劑 種類	加工條件	縮摺回復角 (W+F) [*]		強力 損失 率 (%)	白度 損失 率 (%)	接枝率 (%)
		乾	濕			
TiO ₂ / ZrO ₂	紫外光光照 5min	210.0	185.5	4.56	0.73	0.91
	紫外光光照 30min	242.0	208.0	20.47	5.35	2.81
	電場 5min	219.0	188.0	11.52	8.23	1.13
	電場+紫外光光照 5min	234.5	194.5	17.24	10.68	1.34
TiO ₂ / SiO ₂	紫外光光照 5min	215.0	186.0	4.77	0.62	1.05
	紫外光光照 30min	258.0	219.0	20.08	1.17	2.69
	電場 5min	225.0	189.0	11.18	8.88	1.18
	電場+紫外光光照 5min	246.5	212.0	17.56	10.93	1.64
TiO ₂ / Ag	紫外光光照 5min	221.5	190.5	4.87	0.80	1.20
	紫外光光照 30min	266.0	228.0	18.11	5.13	2.60
	電場 5min	224.0	193.5	11.27	8.60	1.17
	電場+紫外光光照 5min	251.5	214.0	17.80	10.65	1.77
TiO ₂ / MgCl ₂	紫外光光照 5min	204.5	173.0	4.74	0.72	0.62
	紫外光光照 30min	239.0	190.0	16.93	1.14	2.11
	電場 5min	213.0	177.5	10.95	7.97	0.97
	電場+紫外光光照 5min	226.0	188.5	16.39	9.96	1.33

五、結論

1. 加工方式中以電場+UV 光同時作用對於織物防縮效果的提升與複合催化劑效果相近，且可有效縮短加工時間，使加工物達到良好防縮性。
2. 四種多元羧酸交鏈劑的防縮性大小依次為 BTCA > CA ≈ MA > SUA。
3. 由 SEM 表面形態觀察可證明，外加電場作用會使纖維結構受損，造成織物強力下降。

4. 研究中發現，採用不同加工方式處理對織物白度皆有下降，但下降幅度並不明顯。
5. 織物的柔軟度皆隨著多元羧酸交鏈劑濃度及加工時間的增加，而稍有上升趨勢。
6. 欲提高加工織物的防縮效果，建議可採用兩階段加工法，即棉織物先經 UV 光光催化後，再經傳統高溫熱烘焙方式進行部分加工，應可提升織物的抗縮性，達永久免燙之程度。

六、參考文獻

1. Laemmermann, D., New Possibilities for Non-Formaldehyde Finishing of Cellulose Fibers, *Melliand Textile*, No. 3, pp. 274-279 (1992)
2. Welch, C. M., Tetracarboxylic Acids as Formaldehyde-Free Durable Press Finishing Agent, *Textile Research Journal*, No. 58, pp. 480-486 (1988)
3. A. Fujishima and K. Honda, Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode, *Nature*, Vol. 238, pp. 37-38 (1972)
4. 林鴻明, 奈米結構材料之現況與展望, 奈米材料展望研討會資料, 國科會自然處, 19-20 (1999)
5. 姚永德, 奈米材料之物性研究, 奈米材料展望研討會資料, 國科會自然處, 1 (1999)
6. 尹邦躍 編著, 奈米時代, 五南圖書出版股份有限公司, 中華民國, pp. 21-30 (2002)
7. 龔建華 著, 你不可不知的奈米科技: 影響世界、改變未來, 世茂出版社, 中華民國, pp. 15-25 (2002)
8. 高濂, 鄭珊, 張青紅 著, 納米氧化鈦光催化材料及應用, 化學工業出版社, 中國大陸, pp. 23-35, pp. 39-45 (2002)
9. 陳國強, 奈米 TiO₂ 催化劑馬來酸酐的防縮整理, 印染, 1 期, 14-17 (1999)
10. 王權泉, 李豐明, 陳建智, 張軒鵬, 廖月禎, 奈米 TiO₂ 經紫外光催化不同多元羧酸之棉織物無甲醛防縮加工之研究, 第十七屆纖維紡織科技研討會論文集, pp. OC-07 21-24 (2001)

11. 王權泉，陳建智，廖月禎，紫外光催化奈米 TiO_2 與複合催化劑及不同多元羧酸之棉織物無甲醛防縮加工之研究，第十八屆纖維紡織科技研討會論文集，pp. EO-007 21-24 (2002)
12. 王權泉，陳君妮，奈米級 TiO_2 與次磷酸鈉複合觸媒及添加劑對棉織物經 MA/CA 無甲醛防縮加工影響之研究，第二十六屆高分子研討會論文集，pp. HP-1-02 (2003)