

聚酯纤维亲水改性研究进展及其发展方向

赵晓曼^{1,2,3}, 刘文静¹, 陈单单¹, 洪剑寒^{1,2,3}, 王鸿博⁴, CAVACO-PAULO Artur⁵

(1. 绍兴文理学院 纺织科学与工程学院, 浙江 绍兴 312000; 2. 绍兴文理学院 浙江省清洁染整技术研究重点实验室, 浙江 绍兴 312000; 3. 绍兴文理学院 纤维基复合材料国家工程研究中心绍兴分中心, 浙江 绍兴 312000; 4. 江南大学 江苏省功能纺织品工程技术研究中心, 江苏 无锡 214122; 5. 米尼奥大学 生物工程中心, 葡萄牙 布拉加 4710-057)

摘要: 聚酯纤维具有良好的机械性能和化学稳定性, 但由于缺少极性基团, 其亲水性较差, 在某些领域的应用受到限制。通过介绍聚酯纤维亲水改性的原理, 综述聚酯纤维加工工艺中聚合物合成阶段、纺丝阶段、染色整理阶段和后整理阶段所采用的多种亲水改性方法, 分析归纳各种改性方法的优缺点, 为后续聚酯纤维亲水改性方法的选择提供参考, 并为其在纺织和环保领域的应用提供新的可能性。分析表明, 未来应该在优化现有聚酯纤维改性方法的基础上, 积极探索并发展更环保的亲水改性新方法, 提高改性纤维的稳定性并实现多功能化, 从而更好地满足不断发展的应用需求。

关键词: 聚酯纤维; 亲水基团; 亲水改性; 后整理; 多功能化

中图分类号: TS 156 **文献标志码:** A **文章编号:** 2096-1928(2024)03-0189-09

Research Progress and Development Trend of Hydrophilic Modification of Polyester Fiber

ZHAO Xiaoman^{1,2,3}, LIU Wenjing¹, CHEN Dandan¹, HONG Jianhan^{1,2,3},
WANG Hongbo⁴, CAVACO-PAULO Artur⁵

(1. School of Textile Science and Engineering, Shaoxing University, Shaoxing 312000, China; 2. Key Laboratory of Clean Dyeing and Finishing Technology of Zhejiang Province, Shaoxing University, Shaoxing 312000, China; 3. Shaoxing Sub-Center of National Engineering Research Center for Fiber-Based Composites, Shaoxing University, Shaoxing 312000, China; 4. Jiangsu Engineering Technology Research Center for Functional Textiles, Jiangnan University, Wuxi 214122, China; 5. Centre of Biological Engineering, University of Minho, Braga 4710-057, Portugal)

Abstract: Polyester fiber has good mechanical properties and chemical stability, but its hydrophilicity is poor due to the lack of polar groups, which limits its application in some fields. This paper introduced the principle of hydrophilic modification of polyester fiber, reviewed a variety of hydrophilic modification methods used in polymer synthesis stage, spinning stage, dyeing stage and finishing stage of polyester fiber processing. The advantages and disadvantages of each modification method were analyzed and summarized, which provided a reference for the selection of hydrophilic modification methods of polyester fiber and provided a new possibility for its application in textile and environmental protection field. The research shows that the future study should focus on the optimization of existing modification methods, and actively exploring and developing more environmentally and friendly modification methods to improve the stability of modified fibers and achieve multi-functional modification to meet the evolving application needs.

Key words: polyester fiber, polar groups, hydrophilic modification, finishing, multi-functionalization

收稿日期: 2024-01-31; 修订日期: 2024-04-12。

基金项目: 国家自然科学基金青年项目(52300167); 浙江省公益技术研究计划项目(LGJ21E030001); 中国纺织工业联合会科技指导性项目(2021005); 绍兴市基础公益类计划重点项目(2022A11004)。

作者简介: 赵晓曼(1988—), 女, 讲师, 博士。主要研究方向为功能纺织材料。Email: wxzhxm09@163.com

聚酯纤维作为一种重要的合成纤维,在众多领域均有广泛应用。然而,由于聚酯纤维具有大分子结构,亲水性较差,因而限制了其在服装、家纺装饰、生物医药、国防军工等领域的应用^[1]。研究人员近年来一直致力于改善聚酯纤维的亲水性^[2],通过共聚改性、共混纺丝、纤维结构异形化、亲水整理剂整理、表面水解、化学接枝、辐射氧化等方法,可以有效增强聚酯纤维与水或其他极性物质的相互作用,从而提高其亲水性能^[3,4]。这些亲水改性方法不仅能够改变纤维的表面形貌和化学结构,还能赋予其可染性、透气性、抗静电性等其他性能^[4]。

文中总结了聚酯纤维在聚合物合成阶段、纺丝阶段、染色整理阶段和后整理阶段所使用的各种亲水改性方法,介绍了各加工阶段常用改性方法的改性原理及优缺点,探讨聚酯纤维亲水改性在未来的发展方向,以期对聚酯纤维在各个领域的应用和发展提供帮助。

1 聚酯纤维概述

聚酯纤维一般是由二元酸与二元醇缩聚而得的高分子材料,其结构单元间以酯键相连^[1]。聚酯纤维包括聚对苯二甲酸乙二酯[poly(ethylene terephthalate), PET]纤维、聚对苯二甲酸丙二酯[poly(trimethylene terephthalate), PTT]纤维、聚对苯二甲酸丁二酯[poly(butylene terephthalate), PBT]纤维,以及多种改性的聚酯基纤维^[1],均为重要的纺织用纤维原料。其中, PET 纤维又称涤纶,其作为聚酯纤维的主要品种,约占化学纤维总量的 82%^[5]。相关统计数据^[5]显示,2022 年中国涤纶产量达到 5 343 万 t。图 1 为中国 2007—2022 年涤纶年产量。

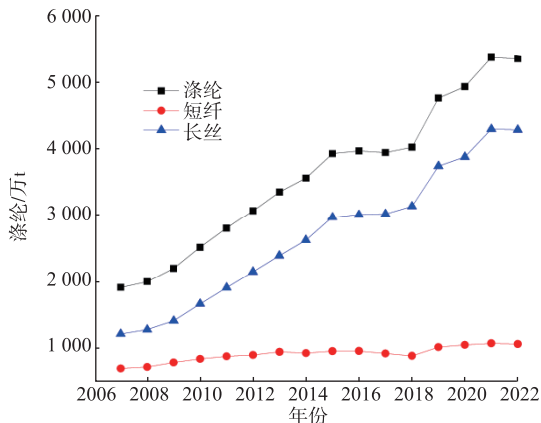


图 1 中国 2007—2022 年涤纶年产量

Fig. 1 Annual production of PET in China from 2007 to 2022

聚酯纤维及其制品具有成本低、易加工、织物

易洗快干、强度高、模量高的特点,且耐疲劳性、抗皱性、热稳定性较好^[5]。但是聚酯纤维的大分子链中只有两个端羟基,缺少极性亲水基团^[6],且结晶度高,标准状态下的回潮率仅为 0.4%,因此由其制成的纺织品亲水性、吸湿性较差,易起静电,极大影响了穿着舒适度^[2,7]。为了提升聚酯织物的吸湿性和手感,满足人民日益增长的服用需求,在实际应用中,会采取多种方法增强纤维的亲水性^[2]。

2 聚酯纤维亲水改性原理

纤维材料的吸湿性主要取决于其内部的微观结构和化学成分^[1]。通常,纤维材料有许多微小的空隙,可以吸附和保持水分,纤维大分子排列越不规则,其内部空隙就越多、越大,纤维的吸湿能力也越强^[1,8]。使用熔体纺丝技术生产的聚酯纤维,横截面呈实心圆形,纵向平整且无明显条痕^[1]。研究表明,横截面的形状对异形聚酯纤维及其织物的性能有很大影响,通过改变聚酯纤维截面形状来改变表面形态结构,能够改善聚酯纤维及其织物的亲水性和导湿性^[3,9]。GE Y Q 等^[9]对比了异形截面聚酯纤维和普通聚酯纤维的结构、性能,发现扁平形和六边形截面纤维表面具有一定的凹槽,可以改善聚酯纤维的亲水性,且异形截面聚酯织物的透气性、保暖性和抗皱回弹性均优于圆形截面聚酯纤维织物。圆形、扁平形及六边形截面的聚酯纤维外观形貌如图 2^[9]所示。

此外,纤维吸湿能力的大小还和其大分子中亲水基团的多少和极性强弱有关,如羟基(—OH)、酰胺基(—CONH)、羧基(—COOH)等都是极性较强的亲水基团,这类基团含量越多,纤维的吸湿能力越强^[1,8]。常见聚酯纤维的分子结构式如图 3 所示。由图 3 可以看出,聚酯纤维分子链上缺少能与水分子形成氢键的极性基团,因此聚酯纤维吸湿能力极差。

通过物理辐照或化学方法将富含亲水基团的极性分子接枝到聚酯纤维上,增加聚酯纤维亲水基团的数量,可以提高其亲水性能。其中,聚酯织物表面接枝亲水性单体是提高织物亲水性的一种简便方法。丙烯酸作为一种高活性亲水性单体,在各种材料的亲水性改性中有广泛应用,由于其可以吸附水溶液中的金属离子,所以还可用于抗菌或废水处理。ZHANG S M 等^[10]采用电子束辐照将 N-卤胺(N-halamine)前体单体 3-烯丙基-5,5 二甲基海因(3-allyl-5,5-dimethylhydantoin, ADMH)和丙烯酸接枝到涤纶织物上,提高其亲水性。

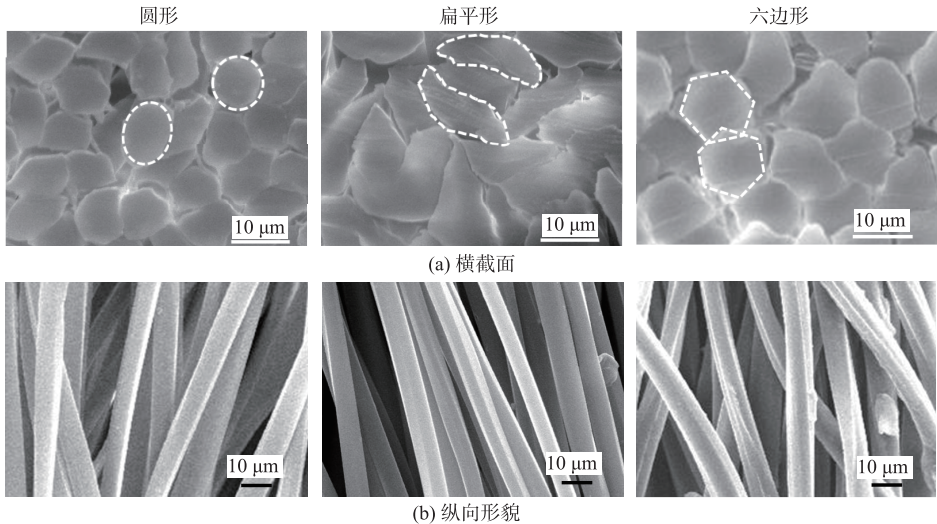


图 2 异形纤维的横截面和纵向形貌

Fig. 2 Cross sections and longitudinal morphologies of profiled fibers

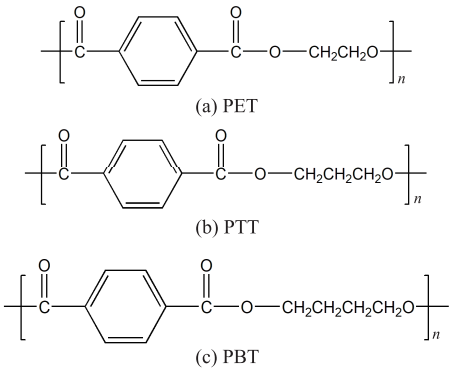


图 3 常见聚酯纤维分子结构式

Fig. 3 Molecular structures of common polyester fibers

3 聚酯纤维亲水改性方法

聚酯纤维的亲水改性可以在加工过程的多个阶段通过多种方法进行,主要包括聚合物合成、纺丝、染色整理和后整理4个阶段。图4^[3-4]为各阶段可以采用的亲水改性方法。

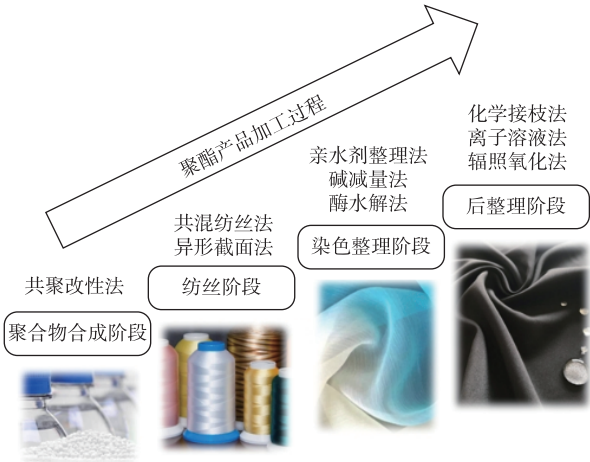


图 4 聚酯纤维的亲水改性方法

Fig. 4 Hydrophilic modification methods of polyester fiber

3.1 聚合物合成阶段

在聚合物的合成阶段,常采用共聚法改善聚酯纤维的亲水性,即在共聚体系中添加亲水剂或亲水性单体。亲水性单体可以是含有一COOH、—OH等亲水基团的单体,如乙二醇、丙二醇、苯二甲酸等。在聚酯分子链中引入亲水基团,可以增加纤维对水的亲和力。

为改善聚酯纤维的亲水性,SUN L N等^[11]以间苯二甲酸双羟乙酯-5-磺酸钠(sodium isophthalate-5-sulfonate, SIPE)和聚乙二醇[poly(ethylene glycol), PEG]等单体为原料,共混二氧化钛(TiO₂)合成了共聚酯。共聚酯的亲水性优于纯聚酯,接触角从107°降至76°,加入TiO₂后,亲水性进一步提高,接触角从76°降低到65°。SUN L N等^[12]又尝试将一种新的酰胺单体——己二酸五甲基二胺盐(adipate pentamethylenediamine salts, APs)与对苯二甲酸(perephthalic acid, PTA)和乙二醇(ethylene glycol, EG)共聚,制备了PET/APs共聚物,研究发现,PET/APs纤维的回潮率比PET纤维提高了39%。

采用共聚法对聚酯纤维进行亲水改性,能够使染料更容易渗透到纤维内部,提高其染色均匀性和色牢度,还可以降低聚酯纤维的表面电阻,减少静电的积累,从而改善抗静电性能;但引入的单体可能会对聚酯纤维的力学性能、耐热性等产生一定的影响^[4]。

3.2 纺丝阶段

在纺丝阶段对聚酯纤维进行亲水改性的方法主要包括共混纺丝法和异形截面法。

3.2.1 共混纺丝法 共混纺丝法是在常规纺丝前将亲水材料混合到聚酯纺丝熔体或溶液中的纺丝

方法,可以改善聚酯纤维亲水性。

共混熔融纺丝法是将高含量阳离子染料易染共聚酯母粒引入聚酯中纺制纤维的方法。母粒的引入可以提高共混改性聚酯纤维的亲水性,且样品的亲水性能随着添加量的增加而提升^[13]。周昉等^[14]以聚己内酰胺(polyamide 6,PA6)为分散相,与聚酯共混熔融纺丝,发现 PET/PA6 共混纤维表面沟槽的平均宽度和数量随着 PA6 含量和拉伸倍数的增加而增加,其织物的润湿性显著提高,且芯吸高度高于纯 PET 织物。

共混纺丝可以弥补纤维性能的不足,增加其适用范围,但也存在一些问题,如不同纤维之间的拉伸率不同,容易导致纤维断裂等。因此,在进行共混纺丝时需要根据不同纤维的特性进行合理搭配,保证纤维的可纺性,以确保产品的质量和性能。

3.2.2 异形截面法 普通的聚酯纤维截面为圆形,通过改变喷丝孔形状,可以改变纤维的截面形状,提高其比表面积,使更多的亲水基团显露在纤维表面,从而增强纤维的亲水性^[2-3,15]。异形截面纤维包括 W 形纤维、十字形纤维、三角形纤维、一字形纤维、波浪形纤维、C 形纤维、中空纤维以及表面附有凹槽、微坑或内部有微孔构造的纤维^[4]。

2019 年,浙江聚兴化纤有限公司开发了一款截面主要为 W 形的聚酯纤维。该聚酯纤维在聚合过程中加入了能改善吸湿性且富含微孔的硅藻土、钠基膨润土和高吸水性的海藻酸钠微粒,提升了纤维的吸湿性、亲肤性、舒适性,且制成的产品绿色环保。肖燕等^[16]研究表明,将含沟槽的异形 PET 丝适量添加到织物中,可以明显缩短水滴的扩散时间,提升织物的吸湿和导湿性能。张琳等^[17]研究指出,横截面呈十字形的聚酯纤维,纵向有能够为水分迁移提供通道的 4 道沟槽,有助于强化纤维和纱线的芯吸效应。刘传生^[18]制备了正十字形聚酯纤维,发现汗液能够通过该纤维间的毛细通道流向织物表面并快速挥发,由此可以提升织物的吸湿速干性能。李煜炜等^[19]以三角形、十字形、一字形、波浪形截面聚酯长丝(见图 5)为芯纱,十字形截面聚酯短纤维为外包纤维,制备了 4 种包芯纱及其织物。结果显示,波浪形截面聚酯包芯纱的长丝纵向沟槽小而多,其织物的吸湿快干性能优于其他织物。

在聚酯纤维纺丝阶段制备异形纤维能够提高聚酯纤维的亲水性,但制作工艺复杂,要通过改造设备来满足所需工艺条件,对设备要求高,生产成本也较高^[4]。

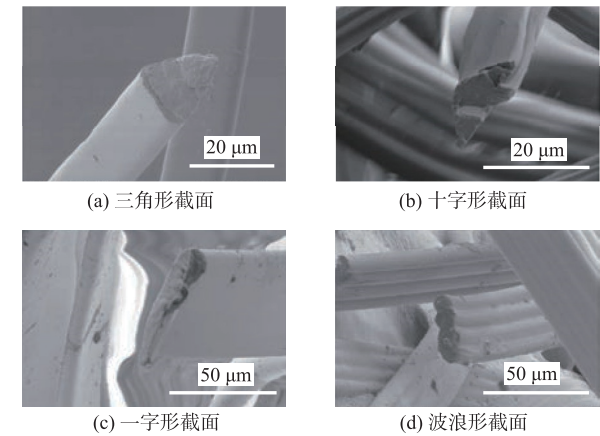


图 5 不同截面形态的聚酯长丝

Fig. 5 Polyester filaments with different cross sections

3.3 染色整理阶段

在染色整理阶段对聚酯纤维进行亲水改性的方法主要包括亲水整理剂法、碱减量法和酶水解法。

3.3.1 亲水整理剂法 亲水整理剂法是将亲水整理剂物理涂覆在聚酯织物表面,或用化学交联剂将其固定在织物表面,赋予聚酯纤维及织物一定亲水性能的改性方法^[20-22]。聚酯织物常用的亲水整理剂见表 1^[2,21]。

表 1 聚酯织物常用的亲水整理剂

Tab. 1 Frequently-used hydrophilic finishing agents for polyester fabrics

种类	优点	缺点
聚丙烯酸酯类	成本低廉,成膜性好	综合性能差,工艺条件较难控制,不适于大规模工业化生产
壳聚糖类	无毒无害,生物降解性好,具有良好的亲水性和抗菌性	成本较高,工序相对复杂
聚胺类	具有良好的亲水性和耐水洗性	耐久性差,易引起织物黄变
聚氨酯类	亲水整理效果明显	可供应品种较少
聚酯聚醚类	亲水性和耐久性好,成本较低	整理后织物手感欠佳,对工艺条件要求较高
聚硅氧烷类	整理后织物亲水性和柔软性较好	成本较高
季铵化改性有机硅整理剂	无毒无害,环保,能够提升整理织物的手感及亲水性、抗静电性	耐水洗性较差

亲水整理剂法工艺简单,但会影响织物的手感、透气性等。为了解决上述问题,林伟鸿等^[21]采用新型有机硅亲水柔软整理剂 SILYOUWET T535 改善聚酯织物的亲水性,该整理剂还能够赋予织物

一定的抗静电性能,提升织物手感和耐水洗性。此外,纳米技术也可以用来改变聚酯的表面性能。AGARWAL R 等^[23]将不同尺寸、不同浓度的二氧化钛、二氧化硅纳米颗粒添加到亲水性树脂中,使聚酯表面形成一层较薄的耐水洗亲水性涂层,赋予聚酯织物持久的亲水性。

亲水整理剂法成本低、操作简易,近些年已得到广泛应用,然而在亲水整理过程中,使用的许多化学品会对人体健康产生影响,且这些化学品不易降解,会导致环境污染^[2,24]。

3.3.2 碱减量法 在碱性条件下,聚酯纤维大分子水解,酯键断裂形成—OH、—COOH 等极性基团,织物质量减轻,表面形成凹坑和沟槽,因而具有柔和的色光、柔软的手感,如蚕丝一般^[25-26]。

碱减量是一种常规工艺,通常需在高于 100 ℃ 的温度下操作 1 h 以上,然而,强碱和高温会破坏织物并对环境产生负面影响。针对上述问题,ÇORAK I 等^[27]研究发现,通过添加阳离子表面活性剂十六烷基三甲基氯化铵(hexadecyltrimethylammonium chloride, HDTMAC),可使聚酯纤维在 80 ℃ 时即发生碱性水解,且反应时间缩短至 10 min。DUMECHA B 等^[28]使用烧碱进行水解反应,实现对聚酯纤维的表面改性,处理后的织物表面生成了羟基,使织物的润湿性和舒适性有了显著改善。

采用碱减量法处理后的织物通常具有较好的亲水性和可染性,外观、光泽如丝绸一般,但是其机械强度会降低,质量变轻,服用性能受到影响^[29-30]。此外,这种湿法处理过程会消耗大量的碱和水,且排放大量含浓碱和高浓度低聚物的废水,会造成严重的环境污染^[24]。

3.3.3 酶水解法 酶水解法是借助生物酶的催化作用,使聚酯表面酯键发生水解断裂,生成—COOH 和—OH 等极性基团的改性方法^[20]。聚酯织物酶水解法亲水改性常用的酶制剂有脂肪酶、角质酶等^[31-32],通过催化水解聚酯酯键,可以在不破坏纤维力学性能的同时提高聚酯纤维的亲水性^[33]。

脂肪酶作为重要的生物催化剂之一,具有良好的水解潜力,且绿色、环保,在各种催化反应中有广泛应用,如酯水解和酯合成^[24,34]。GAO A Q 等^[24]研究发现,非离子表面活性剂脂肪醇聚氧乙烯醚(fatty alcohol polyoxyethylene ether, JFC)与毕赤酵母脂肪酶协同改性后的纤维表面出现了许多纳米级微坑,织物表面亲水基团—COOH、—OH 的数量显著增加,其回潮率由 0.71% 提高到 0.98%。为提高聚酯纤维的染色性,ANANDHA K J 等^[35]使用脂肪酶对聚酯纤维进行改性处理,处理后纤维的大分子链环降解,织物表面的—COOH、—OH 数量增加,织

物的吸湿透气性增强,对染料的吸收率明显提高。此外,为了减少聚酯织物表面微纤维的脱落, RAMASAMY R 等^[36]采用脂肪酶对聚酯织物进行表面改性,结果表明,表面改性对减少微纤维脱落有积极作用,改性后的织物表面生成—COOH、—OH,提高了织物的亲水性。

脂肪酶和角质酶的空间结构对比如图 6^[37]所示。相较于脂肪酶,角质酶的活性中心没有“盖子”结构,更容易与底物结合^[33]。王艳萍等^[33]选用热稳定性好且活力较高的特异腐质霉来源角质酶对涤纶织物进行表面改性,处理后的聚酯织物水接触角由 93.4° 降至 83.1°,纤维表面酯键断裂,生成亲水性基团—OH 和—COOH,织物亲水性能得到改善。朱方剑^[37]采用分子改造后的嗜热子囊菌来源角质酶对涤纶织物进行亲水改性,改善了角质酶的热稳定性,同时进一步提升了涤纶织物的亲水性。此外,CHEN C C 等^[32]发现,IsPETase(在大阪伊德氏杆菌 201-F6 中被鉴定发现,后被命名为 IsPETase)作为一种独特的 PET 水解酶,与典型的角质酶有很高的序列同一性,但对 PET 表现出底物偏好,在室温下具有更高的 PET 水解活性。

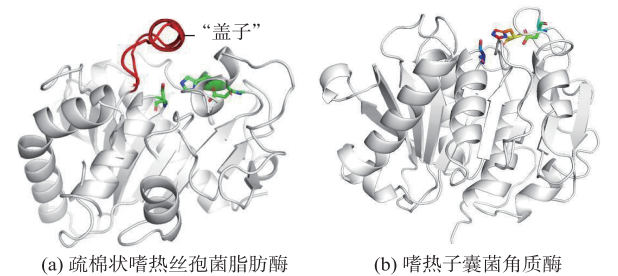


图 6 脂肪酶和角质酶空间结构对比
Fig. 6 Comparison of the spatial structures between lipase and cutinase

采用生物酶法进行聚酯织物表面改性具有能耗低、环境友好等特点,其反应液容易被生化处理,且不易对纤维本身的性能造成损伤,但是酶水解所需时间较长,其亲水改性效果有待进一步提升^[20]。

3.4 后整理阶段

在后整理阶段对聚酯织物进行亲水整理的方法主要包括化学接枝法、离子溶液法、辐照氧化法等。

3.4.1 化学接枝法 化学接枝法是在聚酯纤维大分子上进行化学接枝改性,通过引入亲水基团增强纤维亲水性能的改性方法。该方法在聚酯表面引发剂的作用下,使亲水基团与聚酯大分子发生化学反应,提高聚酯织物的表面润湿性和吸水性^[15]。

BECH L 等^[38]用磷酸二铵对 PET 纤维进行化学处理,将游离氨基引入聚酯纤维,处理后的聚酯纤维表面粗糙度增大,纤维直径减小,亲水性提高。

周建凤^[39]通过浓缩稀硝酸的方法对聚酯纤维进行硝化还原改性,赋予聚酯纤维可反应氨基,硝化还原整理后的聚酯织物水接触角降为0°。聚异丙基丙烯酰胺是一种典型热敏性聚合物,其亲水性能可随温度调节,因此在生物医学领域得到广泛关注。GOLSHAEI P 等^[40]采用过氧化氢对 PET 薄膜表面进行光氧化处理产生—COOH,再与烯丙基胺反应,在 PET 表面引入乙烯基端基。测试结果表明,当温度在 32 ℃ 以下时,PET 薄膜接触角随温度的降低而减小,亲水性变好。此外,丁蕊蕊等^[41]以聚乙烯吡咯烷酮 (polyvinyl pyrrolidone, PVP) 为亲水改性剂,对 PET 薄膜表面进行化学接枝改性,改性后薄膜的接触角显著减小,且红外光谱在 3 427, 1 608 cm^{-1} 处的特征峰明显增强,PVP 以化学键合方式接枝在 PET 表面,有效提高了 PET 薄膜的亲水性。

由于聚酯纤维本身化学结构的原因,其表面接枝反应的活性位点较少,一般接枝效果不明显^[4,42],同时反应过程中产生的化学废水也会对环境造成污染^[20]。

3.4.2 离子溶液法 离子液体由有机阳离子和有机或无机阴离子组成,是一种环境友好型反应介质和催化剂,具有液相范围宽、挥发性低、电化学稳定、电位窗口宽、不易燃等特点^[43-44]。离子溶液法通过阴离子和阳离子的相互作用激活聚酯大分子中的酯键,进而与乙二醇反应,使聚酯纤维的大分子链断裂,表面特性发生变化^[45]。

徐芳等^[46]采用离子化改性试剂对聚酯织物进行改性,在聚酯纤维表面引入大量的亲水基团——磺酸基,赋予聚酯织物良好的亲水性能。因羟基、氨基等官能团有助于提高纤维对阴离子染料的亲和力,DUMECHA B 等^[28]采用阴离子染料(酸性染料、活性染料、还原染料等)对碱法和胺法预处理过的织物进行染色处理,处理后聚酯织物的吸湿性、舒适性及可染性都得到显著提升。ZHANG Y Y 等^[47]研究发现,深共晶溶剂 (deep eutectic solvent, DES) 含有氢键受体和氢键给体,具有高 H^+ 电离性、离子离域性和极化性;氯化胆碱/草酸体系 (ChCl—OA) 是一种典型的 DES 体系,聚酯织物经 DES 溶剂 60 ℃ 下处理 2 h 后,表面形貌变得粗糙,接触角在 2 s 内由 124° 降至 0°,亲水性显著提升,同时表现出优异的抗静电和染色性能。

离子溶液处理不仅可以改善聚酯织物的吸湿性和舒适性,还可以提升其染色性能;但是大多数离子液体都存在成本高、黏度高、制备工艺相对复杂等缺陷,不适合实际应用^[43-44]。

3.4.3 辐照氧化法 辐照氧化法是在纤维表面使用紫外光、激光或等离子体等辐照手段,使纤维表

面的分子链断裂或产生活性位点,进而与氧气反应生成极性基团,以改善聚酯纤维亲水性能的改性方法^[15]。

王伟等^[48]研究表明,采用紫外光辐照法将丙烯酸季铵盐接枝到聚酯织物后,其亲水性、抗静电性及抗菌性均得到一定程度的改善。为提升丝胶蛋白与聚酯纤维的结合能力,魏秋实^[49]采用甲基丙烯酸酐 (methacrylic anhydride, MA) 分别对聚酯织物和丝胶蛋白进行乙烯基化改性,并采用紫外光 (ultra-violet, UV) 辐照,催化乙烯化聚酯织物 (vinyl modified polyester fabric, mPET) 和乙烯化丝胶蛋白 (vinyl modified sericin, mSS),二者通过自由基反应接枝交联,得到具有一定吸湿性和抗静电性的 mSS/mPET/UV 聚酯织物。何杨等^[50]研究发现,二氧化碳激光辐照能够提高聚酯织物的亲水性,且其白度基本不变,虽然顶破强力略有下降,但不影响服用性能,这为开发清洁化生态亲水型舒适聚酯面料提供参考。AZEEM M 等^[51]采用平行板等离子体介质阻挡放电系统对聚酯织物进行表面改性,发现聚酯纤维无纺布的接触角明显减小,润湿性和亲水性提升。在此基础上,ZHU X 等^[52]提出一种管状电极阵列的空气介质阻挡放电体系,用于大规模聚酯纤维亲水改性。

辐照氧化法不仅可以缩短改性时间,减少废水污染,而且不会引入其他杂质^[24],是一种较为环保的亲水改性方法。然而,普通紫外光源对高聚物的改性效率较低,较强的辐照对聚酯织物基体损伤较大^[53];等离子体技术改善聚酯织物亲水性的时效性差,需要用高能粒子轰击材料表面,且设备昂贵,成本较高^[24,29]。

3.5 其他改性方法

除上述改性方法外,还可以采用两种及以上改性方法相结合的方式,这样可以避免单一改性方式的不足,从而更好地改善聚酯纤维的亲水性。

朱慧冕等^[54]先采用碱减量法对聚酯织物进行预处理,再将丝胶蛋白、戊二醛和壳聚糖溶液进行接枝改性处理,发现聚酯织物的回潮率从 0.35% 提高到 0.96%,吸湿性显著改善。CAYKARA T 等^[55]研究发现,综合采用大气等离子体预处理与紫外光辐照接枝工艺,不仅可以改善聚酯纤维的亲水性,还能提高改性效果的耐久性。杨海伟等^[56]在羽毛角蛋白 (feather keratin, FK) 整理液中添加植酸 (phytic acid, PA) 组分,并将 FK/PA 复合整理液应用于聚酯织物中,提高整理后织物的吸湿性和抗静电性。卢声等^[57]用丝胶蛋白水解溶液整理聚酯织物,将— NH_2 和—COOH 等基团引入聚酯织物中,提高聚酯织物的亲水性和抗静电性。陈泽世等^[58]、郭桥生等^[59]通过多巴胺在硫酸铜 (CuSO_4)/过氧化氢

(H₂O₂)氧化体系中经自聚-沉积功能改性聚酯纤维,发现 CuSO₄/H₂O₂ 可以显著缩短多巴胺的自聚时间,且多巴胺自聚形成的聚多巴胺沉积在聚酯纤维表面并携带大量的亲水基团,能够增强聚酯织物的亲水性。

4 结 语

针对聚酯纤维大分子链缺少极性基团,导致其亲水性较差的问题,文中总结了聚酯纤维在聚合物合成阶段、纺丝阶段、染色整理阶段和后整理阶段所涉及的多种亲水改性方法,得出以下结论。

1) 聚合物合成阶段多采用共聚法,该方法能够显著提高聚酯纤维的亲水效果,但引入的基团可能会对聚酯纤维的强力造成损害,且成本较高。

2) 纺丝阶段采用的共混纺丝法需考虑纤维的可纺性,而异形截面法的工艺复杂,需通过改造设备来适应工艺条件,对设备要求高,且生产成本低。

3) 染色整理阶段采用的亲水整理剂法工艺简单,但对织物的手感有一定影响;碱减量法改性效果较好,但会对纤维的强力造成一定损伤,且存在废水处理问题;相比于碱减量法,酶水解法环保、能耗低,且对纤维强力的损伤较小。

4) 后整理阶段常采用化学接枝法和辐照氧化法。由于聚酯纤维本身化学结构的原因,表面可反应的羟基数量有限,一般化学接枝效果不明显;辐照氧化法不需要水或化学品,在环保方面具有一定优势,但因其亲水改性的时效性较差且成本较高,较少用于工业领域。

未来应进一步优化聚酯纤维亲水改性方法,提高改性效果的稳定性和耐久性。同时,还可以进行其他功能性整理(如易染性、透气性、抗紫外线性、阻燃性等),提升聚酯纤维的性能。后期可以研究如何利用环境友好的改性方法提升聚酯纤维的亲水性,减少对环境的污染,并在实际应用中考考虑成本和可持续性。

参考文献:

[1] 姚穆. 纺织材料学[M]. 3 版. 北京: 中国纺织出版社, 2009.

[2] 詹琪. 涤纶织物有机硅改性亲水整理剂的合成及应用[D]. 上海: 东华大学, 2020.

[3] 赵江惠, 王勇, 刘志. 涤纶织物表面改性方法研究进展[J]. 棉纺织技术, 2021, 49(1): 81-84.

ZHAO Jianghui, WANG Yong, LIU Zhi. Polyester fabric surface modification method research progress[J]. Cotton Textile Technology, 2021, 49(1): 81-84. (in Chinese)

[4] 徐芳. 磷酸和硫酸对涤纶织物的亲水及阻燃改性[D]. 重庆: 西南大学, 2016.

[5] 中国化学纤维工业协会. 2007—2022 年全国化纤行业基本情况统计[EB/OL]. [2023-12-18]. <https://www.ccfa.com.cn/19/index.html>.

[6] 陈彬霞, 周泽航, 卢灿辉. 等离子体辐照亲水改性再生聚酯纤维及其结构演变[J]. 高分子材料科学与工程, 2022, 38(1): 43-49, 56.

CHEN Binxia, ZHOU Zehang, LU Canhui. Hydrophilic modification and structure evolution of atmospheric plasma treated recycled polyester fiber[J]. Polymer Materials Science and Engineering, 2022, 38(1): 43-49, 56. (in Chinese)

[7] 应玲英, 杨倩倩, 李大伟, 等. 涤纶非织造材料的亲水改性研究[J]. 应用化工, 2022, 51(6): 1629-1632.

YING Lingying, YANG Qianqian, LI Dawei, et al. Hydrophilic modification of polyester nonwoven materials[J]. Applied Chemical Industry, 2022, 51(6): 1629-1632. (in Chinese)

[8] 于伟东, 储才元. 纺织物理[M]. 2 版. 上海: 东华大学出版社, 2009.

[9] GE Y Q, QIN D Y, HONGFANG W, et al. Study on special shaped polyester fibers and development of products[J]. AATCC Journal of Research, 2021, 8: 17-22.

[10] ZHANG S M, DING F, WANG Y F, et al. Antibacterial and hydrophilic modification of PET fabrics by electron beam irradiation process[J]. Fibers and Polymers, 2020, 21(5): 1023-1031.

[11] SUN L N, HUANG L Q, WANG X L, et al. Synthesis and structural characterization of sequential structure and crystallization properties for hydrophilic modified polyester[J]. Polymers, 2020, 12(8): 1733.

[12] SUN L N, ZHU R S, HU H M, et al. Preparation and characterization of poly(ethylene terephthalate-co-aliphatic amide) copolymer fibers with excellent hygroscopicity and softness[J]. Polymers for Advanced Technologies, 2022, 33(12): 4233-4249.

[13] 孙超. 高含量阳离子易染共聚酯母粒的制备及其在聚酯纺丝中的应用[D]. 上海: 东华大学, 2022.

[14] 周昉, 董海良, 潘丹, 等. 表面结构化 PET/PA6 共混纤维的制备及性能研究[J]. 合成纤维工业, 2022, 45(4): 38-42.

ZHOU Fang, DONG Hailiang, PAN Dan, et al. Formation and properties of surface structured PET/PA6 blend fiber[J]. China Synthetic Fiber Industry, 2022, 45(4): 38-42. (in Chinese)

[15] 王新, 王进美, 周娅楠. 涤纶表面亲水改性研究进展[J]. 合成纤维, 2021, 50(7): 27-30.

WANG Xin, WANG Jinmei, ZHOU Yanan. Research progress on hydrophilic modification of polyester surface[J]. Synthetic Fiber in China, 2021, 50(7): 27-30. (in Chinese)

[16] 肖燕, 李茂明, 张仕阳, 等. 含沟槽异形 PET 丝织物吸湿快干性能研究[J]. 上海纺织科技, 2019, 47(1): 6-8, 63.

- XIAO Yan, LI Maoming, ZHANG Shiyang, et al. Moisture absorption and fast drying properties of profiled PET filament fabrics with grooves [J]. Shanghai Textile Science and Technology, 2019, 47(1): 6-8, 63. (in Chinese)
- [17] 张琳, 武海良, 沈艳琴, 等. 碱处理对异形截面聚酯纱线芯吸效应及强力的影响[J]. 纺织学报, 2019, 40(1): 73-78.
- ZHANG Lin, WU Hailiang, SHEN Yanqin, et al. Influence of alkali treatment on wicking effect and strength of profiled polyester yarn[J]. Journal of Textile Research, 2019, 40(1): 73-78. (in Chinese)
- [18] 刘传生. 正十字涤纶纤维的制备及性能研究[J]. 合成技术及应用, 2020, 35(4): 47-51.
- LIU Chuansheng. Preparation and properties of positive cross shaped polyester fiber[J]. Synthetic Technology and Application, 2020, 35(4): 47-51. (in Chinese)
- [19] 李煜炜, 王永锋, 王慧云, 等. 异形截面涤纶包芯纺织物的吸湿快干性能研究[J]. 棉纺织技术, 2021, 49(5): 29-32.
- LI Yuwei, WANG Yongfeng, WANG Huiyun, et al. Study on absorption and quick-drying property of profiled polyester corn-spun yarn fabric[J]. Cotton Textile Technology, 2021, 49(5): 29-32. (in Chinese)
- [20] 王艳萍. Humicola insolens 角质酶对涤纶表面亲水化改性研究[D]. 无锡: 江南大学, 2021.
- [21] 林伟鸿, 张建军, 李志康, 等. 亲水有机硅整理剂 T535 的应用[J]. 印染助剂, 2020, 37(11): 57-59.
- LIN Weihong, ZHANG Jianjun, LI Zhikang, et al. Application of hydrophilic silicone softener T535 [J]. Textile Auxiliaries, 2020, 37(11): 57-59. (in Chinese)
- [22] 韩雨兰, 宋兵, 李春霖, 等. 水性聚氨酯组成结构与力学性能的关系及其染色性能的研究进展[J]. 现代纺织技术, 2023, 31(3): 225-236.
- HAN Yulan, SONG Bing, LI Chunlin, et al. The relationship between the composition structure and mechanical properties of WPU and the research progress of its dyeing properties[J]. Advanced Textile Technology, 2023, 31(3): 225-236. (in Chinese)
- [23] AGARWAL R, JASSAL M, AGRAWAL A K. Durable functionalization of polyethylene terephthalate fabrics using metal oxides nanoparticles[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2021, 615: 126223.
- [24] GAO A Q, SHEN H W, ZHANG H J, et al. Hydrophilic modification of polyester fabric by synergetic effect of biological enzymolysis and non-ionic surfactant, and applications in cleaner production[J]. Journal of Cleaner Production, 2017, 164: 277-287.
- [25] 王翊, 张京彬, 张贻兵, 等. 涤纶碱减量染色一浴加工技术[J]. 印染, 2023, 49(6): 38-41.
- WANG Yi, ZHANG Jingbin, ZHANG Yibing, et al. One bath alkali reduction and dyeing of polyester[J]. China Dyeing and Finishing, 2023, 49(6): 38-41. (in Chinese)
- Chinese)
- [26] 于家学. 涤纶碱减量/染色一浴体系研究[D]. 无锡: 江南大学, 2021: 8-12.
- [27] ĆORAK I, TARBUK A, DORĐEVIĆ D, et al. Sustainable alkaline hydrolysis of polyester fabric at low temperature[J]. Materials, 2022, 15(4): 1530.
- [28] DUMECHA B, NALANKILLI G. Anionic dyeability of polyester fabric by chemical surface modification[J]. International Journal of Modern Trends in Engineering and Science, 2017(4): 3-14.
- [29] 普丹丹, 唐苗苗. 表面改性对涤纶工业丝结构和性能的影响[J]. 棉纺织技术, 2021, 49(11): 16-20.
- PU Dandan, TANG Miaomiao. Effect of surface modification on structure and property of polyester industrial yarn [J]. Cotton Textile Technology, 2021, 49(11): 16-20. (in Chinese)
- [30] 孙素梅, 付政, 何颖婷, 等. 涤纶织物免水洗染色及印花技术研究进展[J]. 服装学报, 2022, 7(5): 390-398.
- SUN Sumei, FU Zheng, HE Yingting, et al. Research progress of washing-free dyeing and printing technology of polyester fabric[J]. Journal of Clothing Research, 2022, 7(5): 390-398. (in Chinese)
- [31] KAWAI F, KAWABATA T, ODA M. Current knowledge on enzymatic PET degradation and its possible application to waste stream management and other fields[J]. Applied Microbiology and Biotechnology, 2019, 103(11): 4253-4268.
- [32] CHEN C C, HAN X, LI X, et al. General features to enhance enzymatic activity of poly(ethylene terephthalate) hydrolysis[J]. Nature Catalysis, 2021, 4(5): 425-430.
- [33] 王艳萍, 陈晓倩, 夏伟, 等. 角质酶在涤纶织物表面改性中的应用[J]. 纺织学报, 2022, 43(5): 136-142.
- WANG Yanping, CHEN Xiaoqian, XIA Wei, et al. Application of cutinase in polyester surface modification [J]. Journal of Textile Research, 2022, 43(5): 136-142. (in Chinese)
- [34] AMIN M, BHATTI H N, SADAF S, et al. Enhancing lipase biosynthesis by aspergillus melleus and its biocatalytic potential for degradation of polyester Vylon-200[J]. Catalysis Letters, 2021, 151(8): 1-15.
- [35] ANANDHA K J, SENTHIL K M. A study on improving dyeability of polyester fabric using lipase enzyme [J]. Autex Research Journal, 2019, 20(3): 30.
- [36] RAMASAMY R, SUBRAMANIAN R B. Enzyme hydrolysis of polyester knitted fabric: a method to control the microfiber shedding from synthetic textile [J]. Environmental Science and Pollution Research International, 2022, 29(54): 81265-81278.
- [37] 朱方剑. 二硫键理性设计提高 Thermobifida fusca 角质酶热稳定性研究[D]. 无锡: 江南大学, 2020.
- [38] BECH L, MEYLHEUC T, LEPOITTEVIN B, et al. Chemical surface modification of poly(ethylene terephthalate) fibers by aminolysis and grafting of carbohydrates [J]. Journal of Polymer Science A Polymer Chemistry,

- 2007, 45(11): 2172-2183.
- [39] 周建凤. 多种动植物蛋白/涤纶复合面料的制备及性能研究[D]. 重庆: 西南大学, 2017.
- [40] GOLSHAEI P, GÜVEN O. Chemical modification of PET surface and subsequent graft copolymerization with poly (N-isopropylacrylamide) [J]. *Reactive and Functional Polymers*, 2017, 118: 26-34.
- [41] 丁蕊蕊, 潘均安, 阳范文, 等. PET 薄膜的亲水改性研究[J]. *表面技术*, 2023, 52(4): 374-380.
- DING Ruirui, PAN Jun'an, YANG Fanwen, et al. Hydrophilic modification of PET film[J]. *Surface Technology*, 2023, 52(4): 374-380. (in Chinese)
- [42] 范追追, 翟世雄, 蔡再生. 热湿舒适性织物的发展现状[J]. *国际纺织导报*, 2019, 47(10): 48-51.
- FAN Zhuizhui, ZHAI Shixiong, CAI Zaisheng. Development of thermal and moisture comfort properties of fabrics [J]. *Melliand China*, 2019, 47(10): 48-51. (in Chinese)
- [43] WANG T L, SHEN C C, YU G R, et al. The upcycling of polyethylene terephthalate using protic ionic liquids as catalyst[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2022, 203: 110050.
- [44] 陈麟国, 张红娟, 丁磊, 等. 涤纶织物碱减量促进剂的研究进展[J]. *现代纺织技术*, 2023, 31(6): 61-71.
- CHEN Linguo, ZHANG Hongjuan, DING Lei, et al. Research progress on alkali deweighting promoter for polyester fabrics[J]. *Advanced Textile Technology*, 2023, 31(6): 61-71. (in Chinese)
- [45] LIU L F, YAO H Y, ZHOU Q, et al. Optimization of poly(ethylene terephthalate) fiber degradation by response surface methodology using an amino acid ionic liquid catalyst[J]. *ACS Engineering Au*, 2022, 2(4): 350-359.
- [46] 徐芳, 张光先, 吕游佳, 等. 基于离子化法的高亲水性涤纶织物制备[J]. *纺织学报*, 2014, 35(6): 45-49.
- XU Fang, ZHANG Guangxian, LYU Youjia, et al. Preparation of highly hydrophilic polyester fabric with ionic reagent[J]. *Journal of Textile Research*, 2014, 35(6): 45-49. (in Chinese)
- [47] ZHANG Y Y, YING L L, WANG Z Q, et al. Unexpected hydrophobic to hydrophilic transition of PET fabric treated in a deep eutectic solvent of choline chloride and oxalic acid[J]. *Polymer*, 2021, 234: 124246.
- [48] 王伟, 崔景东. 涤纶织物紫外光接枝丙烯酸基季铵盐性能研究[J]. *山东化工*, 2021, 50(24): 22-25.
- WANG Wei, CUI Jingdong. Study on properties of UV grafted acrylic quaternary ammonium salt on polyester fabric[J]. *Shandong Chemical Industry*, 2021, 50(24): 22-25. (in Chinese)
- [49] 魏秋实. 涤纶表面丝胶蛋白接枝改性及其性能影响研究[D]. 无锡: 江南大学, 2022.
- [50] 何杨, 张瑞萍. CO₂ 激光对涤纶织物的亲水改性研究[J]. *棉纺织技术*, 2021, 49(8): 5-9.
- HE Yang, ZHANG Ruiping. Study on hydrophilic modification of polyester fabric by CO₂ laser[J]. *Cotton Textile Technology*, 2021, 49(8): 5-9. (in Chinese)
- [51] AZEEM M, JAVED A, MORIKAWA H, et al. Hydrophilization of polyester textiles by nonthermal plasma[J]. *Autex Research Journal*, 2021, 21(2): 142-149.
- [52] ZHU X, LI F S, GUAN X H, et al. Uniform-saturation modification for hydrophilicity improvement of large-scale PET by plasma-electrified treatment [J]. *European Polymer Journal*, 2022, 181: 111656.
- [53] 邵灵达, 申晓, 金肖克, 等. 涤纶纤维表面复合改性对其亲水性的影响[J]. *丝绸*, 2020, 57(2): 19-24.
- SHAO Lingda, SHEN Xiao, JIN Xiaoke, et al. Effect of surface modification of polyester fiber on its properties [J]. *Journal of Silk*, 2020, 57(2): 19-24. (in Chinese)
- [54] 朱慧冕, 罗秋兰, 杨炎星, 等. 涤纶织物接枝丝胶蛋白改性及其服用性能研究[J]. *纺织科技进展*, 2021(5): 12-15, 64.
- ZHU Huimian, LUO Qiulan, YANG Yanxing, et al. Study on protein modification and wearability of polyester fabric grafted with sericin[J]. *Progress in Textile Science and Technology*, 2021(5): 12-15, 64. (in Chinese)
- [55] CAYKARA T, FERNANDES S, BRAGA A, et al. Atmospheric plasma and UV polymerisation for developing sustainable anti-adhesive polyethylene terephthalate (PET) surfaces[J]. *Coatings*, 2023, 13(4): 715.
- [56] 杨海伟, 王宗乾, 李长龙. 植酸对羽毛角蛋白整理涤纶性能的影响[J]. *精细化工*, 2021, 38(3): 613-618, 639.
- YANG Haiwei, WANG Zongqian, LI Changlong. Effect of phytic acid on the properties of feather keratin finished polyester fabric[J]. *Fine Chemicals*, 2021, 38(3): 613-618, 639. (in Chinese)
- [57] 卢声, 孟辉, 程德红, 等. 丝胶蛋白水解溶液整理涤纶织物的染色性能[J]. *染整技术*, 2019, 41(9): 15-17, 22.
- LU Sheng, MENG Hui, CHENG Dehong, et al. Dyeing properties of polyester fabrics finished with hydrolysis solution of sericin protein [J]. *Textile Dyeing and Finishing Journal*, 2019, 41(9): 15-17, 22. (in Chinese)
- [58] 陈泽世, 袁亮, 金海军, 等. 多巴胺快速自聚-沉积改性涤纶的润湿性能[J]. *印染*, 2021, 47(6): 13-18.
- CHEN Zeshi, YUAN Liang, JIN Haijun, et al. Wettability of polyester modified by rapid self-polymerization and deposition of dopamine [J]. *China Dyeing and Finishing*, 2021, 47(6): 13-18. (in Chinese)
- [59] 郭桥生, 唐念念, 赵秦, 等. 聚多巴胺改性聚酯纤维的制备及其性能[J]. *现代纺织技术*, 2022, 30(3): 52-59.
- GUO Qiaosheng, TANG Niannian, ZHAO Qin, et al. Preparation and properties of polyester fiber modified by polydopamine [J]. *Advanced Textile Technology*, 2022, 30(3): 52-59. (in Chinese)