

纳米杂化功能复合聚酯纤维的研究进展

周家良, 相恒学, 周哲, 孙宾, 成艳华, 翁巍, 朱美芳*

东华大学材料科学与工程学院, 纤维材料改性国家重点实验室, 上海 201620

* 联系人, E-mail: zhumf@dhu.edu.cn

2016-01-05 收稿, 2016-02-02 修回, 2016-02-22 接受, 2016-03-17 网络版发表

教育部长江学者奖励计划(T2011079)、教育部创新团队发展计划(IRT1221)、中国博士后科学基金(2015M581498)和上海市自然科学基金(13ZR1401700)资助

摘要 基于聚对苯二甲酸乙二醇酯纤维(PET)良好的可加工性及其机械性能, 可利用有机/无机杂化的机理, 将纳米材料引入到PET基体中, 实现PET纤维的功能裁剪. 本文主要综述了具有阻燃、抗菌、抗紫外及导电特性的PET基纳米杂化功能纤维, 特别评价了纳米材料的制备过程、改性方法、加工途径及其功能特性等. 最后展望了PET基纳米杂化功能纤维的发展方向: 纳米材料的结构与功能设计、纳米材料与聚酯复合的界面可控技术、纳米杂化纤维的后整理加工技术; 以期开发多功能复合的智能型、环境友好型纳米杂化产业用纤维, 并建立对纳米杂化纤维的生态安全性等系统评价标准等.

关键词 聚对苯二甲酸乙二醇酯, 纳米材料, 有机/无机杂化技术, 功能纤维, 聚酯纤维

聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)是由对苯二甲酸和乙二醇经脱水酯化、缩聚后得到的一种半结晶型热塑性饱和聚酯, 该纤维称为聚酯纤维(PET), 即涤纶. PET的分子结构式如图1所示.

PET纤维具有良好的机械强度、耐磨性、化学及尺寸稳定性等性能, 在国内发展速度较快, 产量已位居合成纤维之首. 我国PET纤维生产始于20世纪60年代, 并引进大量国外的先进技术及设备, 如德国、法国、英国等, 目前PET纤维的工业已快速发展为合成纤维产业中的龙头产业.

目前除纤维之外, PET主要应用于薄膜和片材、瓶类及工程塑料3大领域, 其中在薄膜和片材方面, 主要用于包装材料; 在瓶类方面, 主要是因为其PET瓶透明度高、阻隔效果好, 可用于保鲜包装材料; 在工程塑料方面主要用于汽车装饰、电子电器、机械零件等. 近年来, 纳米技术的发展为制备PET纳米复合功能纤维开辟了新途径, 同时PET纤维经纳米改性

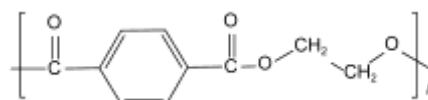


图1 PET 的分子结构式

Figure 1 Molecular structure of PET

后, 可赋予PET纤维新的抗菌、阻燃、防辐射和抗静电等性能, 这些新品种又会开拓PET的外延市场, 并扩大其应用范围^[1].

本文着重介绍了近年来国内外PET基纳米杂化功能纤维的研究进展, 重点探讨了材料研究设计中存在的问题, 并对其发展作出了展望.

1 PET纳米杂化阻燃纤维

PET纤维作为通用合成纤维, 其极限氧指数(LOI)仅为21左右, 属易燃纤维. 但通过阻燃改性, 可以有效降低PET纤维在火灾过程中诱发的危险程度. 目前常用的卤素阻燃剂燃烧时易产生有毒物质,

引用格式: 周家良, 相恒学, 周哲, 等. 纳米杂化功能复合聚酯纤维的研究进展. 科学通报, 2016, 61: 2136–2146

Zhou J L, Xiang H X, Zhou Z, et al. Research development of nano hybrid functional composite polyester fiber (in Chinese). Chin Sci Bull, 2016, 61: 2136–2146, doi: 10.1360/N972015-01457

有机磷系阻燃剂则会对PET加工性能产生不利影响,但纳米阻燃剂可以克服上述两种材料的缺陷,在低添加量下就能显著提高聚酯纤维的阻燃性能。目前无机纳米阻燃剂一般包括金属氧化物或氢氧化物,如 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 、层状双氢氧化物(LDH)、 MgO 、 Al_2O_3 、 TiO_2 、 Mn_2O_3 、 CuO 、 ZnO ;含硅材料,如 SiO_2 、蒙脱土(MMT)、笼型聚倍半硅氧烷(POSS)、多聚磷酸铵、红磷、膨胀石墨等^[2]。这些纳米阻燃剂可通过表面改性、共混和原位聚合等手段被有效地引入到纳米功能复合PET纤维中。

在表面改性方面,Carosio等人^[3]采用层层自组装的技术在PET织物表面自组装生成 SiO_2 纳米粒子薄膜。 SiO_2 纳米粒子薄膜在PET织物表面起到了无机阻隔层作用,且粒径越小效果越明显。制得的PET阻燃纳米杂化材料的阻燃和抗熔滴性能优良,纯PET织物燃烧时间为32 s,续燃时间为20 s,失重可达8%,而PET阻燃纳米杂化材料的燃烧时间降低为2 s,可以自熄灭,无熔滴物产生。

在共混改性方面,Lautid等人^[4,5]制备了一系列PET纳米复合材料。他们将红磷、金属氧化物、水滑石和玻纤等熔融共混制备纳米复合材料,玻纤可以起到功能协效作用,提高碳层的机械稳定性;同时红磷和金属氧化物可以降低复合材料的热量释放速率,提高LOI值。Chen等人^[6]将水热合成法制备的苯基膦酸铈(CeHPP)和十溴二苯醚(DBDPO)复配的阻燃剂和玻纤加入到PET中,制备了玻纤增强PET阻燃纳米复合材料。CeHPP、DBDPO和PET良好的结构相容性,CeHPP与DBDPO可以实现协同阻燃,UL94级别能达到V-0级,基本达到自熄灭效果,LOI值最高可达31.1。Alongi等人^[7]制备了PET/膨胀石墨-蒙脱土阻燃纳米复合材料,利用蒙脱土的纳米片层和膨胀石墨协同阻燃,同时研究了改性后的有机化蒙脱土对复合材料阻燃性能的影响。制备的阻燃纳米复合材料的LOI值最高可达33。罗秋兰^[8]通过液相反向沉淀法以硝酸氧化后的多壁碳纳米管(MWNTs)为载体,制备了MWNTs/ $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 复合阻燃剂,利用双螺杆共混制备了MWNTs/ $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 阻燃PET母粒,并通过熔融纺丝制备了MWNTs/ $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 阻燃PET功能纤维,当复合阻燃剂添加量为0.4%(质量分数,下同)时,纳米复合纤维的极限氧指数值可达28.62。 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 的加入使材料在燃烧时分解生成 MgO 和 H_2O ,降低材料表面及燃烧区域温度,稀释可燃气体浓度,降低PET热分解

速率。MWNTs的加入使材料燃烧时生成的碳层更加紧密,增强其阻隔作用。牛梅课题组^[9~13]通过熔融共混的方式研究了一系列包括碳微球、碳微球改性、无机、有机复配碳微球为阻燃剂的PET纳米复合材料。研究发现碳微球(CMSs)在添加量为1%时即可使PET的LOI值提高到28.9,但对熔滴现象无明显改善,当CMSs和MWNTs量比为1:2时,纳米复合材料的LOI值可达27.3,同时抗熔滴性明显改善,熔滴数由24 d/min降为4 d/min,垂直燃烧级别可达V-0级。当氢氧化镁与碳微球复配时,由于二者的协同阻燃作用,纳米复合材料的极限氧指数提高了39%,熔滴降低了65%。研究了苯胺接枝碳微球和苯胺包覆碳微球对PET纳米复合材料的阻燃和力学性能的影响,发现苯胺接枝碳微球形成的纳米复合材料的抗拉强度提高了20.8%,极限氧指数达到29.2,垂直燃烧级别达到V-0级;苯胺包覆碳微球形成的纳米复合材料的抗拉强度提高了28.1%,极限氧指数达到32.1。

在原位聚合阻燃改性方面,王玉忠课题组^[14~17]采用原位插层聚合的方法在PET聚合过程中引入了含磷二元酸和改性的蒙脱土(OMMT)制备了PET共聚酯/OMMT纳米阻燃复合材料。根据阻挡层模型,层状硅酸盐在燃烧的材料表面形成有效的网络结构,降低燃烧时产生的热量与可燃性气体,提高材料的抗熔滴性。该材料阻燃性能优异,在OMMT含量为1%时LOI值可达34.0,当OMMT含量提高至2%时,垂直燃烧性能可达V-0级。同时制备了PET共聚酯/ α -ZrP纳米阻燃复合材料,其阻燃抗熔滴效果明显(图2),当 α -ZrP含量为1%时纳米复合阻燃材料的LOI值可达32.6,UL-94可达V-0级。张建军等人^[18,19]通过原位聚合的方法制备了MWNTs-OH/PET纳米复合材料,利用锥形量热仪和扫描电子显微镜(SEM)分析得出MWNTs-OH/PET纳米复合材料属于气相阻燃与凝聚相阻燃机理。另外通过原位聚合法制备了PET/纳米勃姆石阻燃复合材料,纳米勃姆石的加入改变了复合材料的热降解过程,在燃烧过程中降低了可燃气体的浓度,抑制热量的传递并形成较厚的碳层。复合材料阻燃性能优异,燃烧后复合材料表面碳层更紧致(图3),随着纳米勃姆石含量的增加,纳米复合材料LOI值提高明显。

2 PET纳米杂化抗菌纤维

PET纤维作为量大面广的服用纤维,其抗菌功能

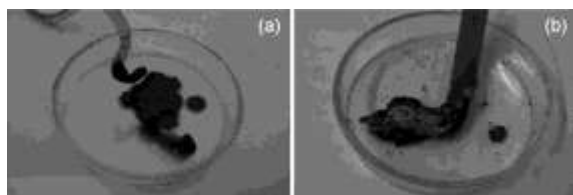


图2 燃烧后残留样品图. (a) 纯PET残渣; (b) PET/OMMT复合材料残渣^[15]

Figure 2 Pictures of residues of samples after combustion. Residue of pure PET (a) and PDMN (b) ^[15]

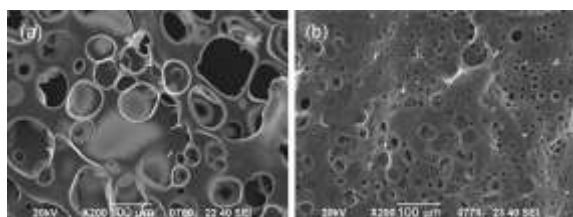


图3 纯PET碳层(a)和PET/AIOOH复合材料碳层(b)的SEM图^[19]

Figure 3 SEM images of neat PET char crusts (a) and PET/AIOOH composites char crusts (b) ^[19]

也尤为重要。随着环境污染、生态恶化,人们的健康受到细菌、病毒等微生物越来越多的威胁,而抗菌功能纺织服饰可以有效抑制细菌生长、繁殖或杀灭细菌,保护人类健康。抗菌纺织服饰通过纤维中的抗菌剂发挥作用。天然抗菌剂桉柏、艾蒿、甲壳质、壳聚糖、胆矾等因来源有限、可加工性差、耐热性差限制了它们的应用;有机抗菌剂则因耐热性差、易分解生成有毒物质正逐步被淘汰;而纳米抗菌剂则因为耐热好、毒性低、可加工性好、抗菌时间长等优点成为一个潜在前景的研究方向。在聚酯纤维中具有良好抗菌活性的纳米材料主要有2类: (1) 无机纳米材料及其纳米复合材料,包括金属氧化物(二氧化钛、氧化锌、氧化铜、氧化银)、银、金纳米颗粒,碳纳米管、纳米黏土及其纳米复合材料; (2) 有机负载无机纳米结构材料,如环糊精载无机纳米材料、包裹无机纳米粒子的纳米胶囊和微胶囊、金属树状纳米复合材料和载有无机纳米离子的微脂粒等^[20]。

Weichold等人^[21]采用溶液溶胀的方法制得了负载 Zn^{2+} 抗菌杂化PET纤维,该方法工艺简单,但抗菌剂负载量仅限于溶液中抗菌剂浓度调节。通过在氯化锌溶液中溶胀作用经拉伸可制得负载 Zn^{2+} 抗菌杂化PET纤维,如图4所示。该杂化纤维具有缓释抗菌效果,抑制细菌生长繁殖效率可达60%以上。Ren等人^[22,23]利用还原吸附法制备了以葡萄糖为碳源的

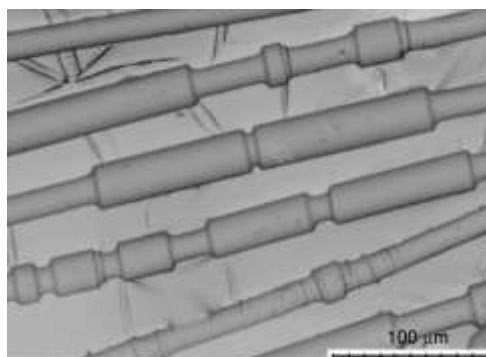


图4 PET纤维在 $ZnCl_2$ 溶液中经机械拉伸后SEM图^[21]

Figure 4 SEM image of PET fibers after mechanical stretching in $ZnCl_2$ solution ^[21]

载银CMSs(Ag/CMSs)抗菌剂,并用硅烷偶联剂KH-560对其进行改性,加入到PET中制备抗菌PET母粒,抗菌母粒通过有效抗菌组分的溶出实现抗菌效果。以葡萄糖为碳源制备的CMSs表面含有丰富的羟基、羧基以及其他活性基团,这些活性基团可以将银离子还原并使其吸附到CMSs表面。抗菌母粒对金黄色葡萄球菌、大肠杆菌的抗菌率分别达到76.6%, 78.2%,同时提升了纳米复合材料的阻燃性能,极限氧指数可达35.8,但并未对其进行可纺性研究。Liu等人^[24]采用化学还原法制备了纳米银掺杂活性椰壳炭颗粒,并利用湿法纺丝的方法制备了PET纳米复合抗菌纤维,该纤维具有良好的抗菌功能。Kowalczyk等人^[25]采用溶胶凝胶法制备了负载银/铜合金 Al_2O_3/SiO_2 溶胶,同时织物表面涂覆制备了具有较好耐磨和耐起球性能的纳米复合抗菌PET织物。该织物对细菌和真菌均有良好的抗菌作用,对克雷伯氏肺炎杆菌和金黄色葡萄球菌的抗菌率分别达到98%和92%。毕松梅等人^[26]利用较高温度下纤维无定形区分子链运动加剧,无定形区微孔张开形成瞬间孔穴的原理,在高压和130℃条件下的染色过程中,将粒径约为8 nm的金红石型 TiO_2 颗粒嵌入到PET纤维内部无定形区的孔隙,制得持久功能性的纳米杂化功能纺织品。研究发现,当整理液中纳米 TiO_2 质量分数为3%时,改性纺织品具有良好的抗菌性能,对金黄色葡萄球菌和大肠杆菌的抑菌宽度分别为4.5和4.6 mm。Milosevic等人^[27]在 TiO_2 表面原位光还原生成纳米银制得 TiO_2/Ag 杂化粒子,然后将该杂化粒子均匀负载到PET织物表面,粒径分布平均为70 nm(图5),该纳米复合抗菌织物对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌的抗菌率均达到99.9%。赵丹青^[28]制备了一种基于纳米银的兼具抗菌

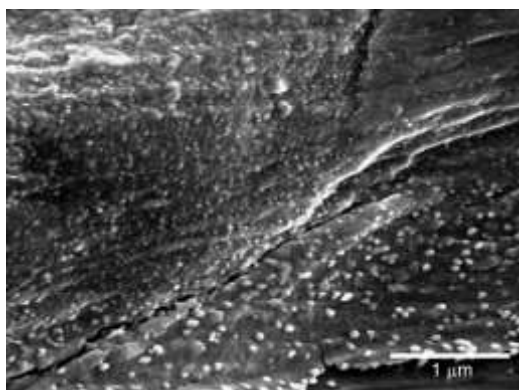


图5 负载TiO₂/Ag的PET织物的FESEM图^[27]

Figure 5 FESEM image of pristine Co fiber impregnated with TiO₂/Ag NPs synthesized by procedure developed for PET fabric^[27]

和吸湿排汗功能的四叶型聚酯纤维,通过纳米复合纤维异型化处理,可以使纤维具有抗菌功能的同时具有良好的吸湿排汗性能。刘云鸿等人^[29]采用Stöber法将纳米级SiO₂溶胶分别原位结合到PET织物和经过碱减量法处理后的PET织物表面构筑多层次微/纳结构。实验证明二者均有良好的抗菌性,而碱减量法处理过的PET织物耐水洗性更好。同时通过抑菌圈试验证明了该法制备的抗菌织物是通过抑制细菌在其表面的生长繁殖,利用表面粗糙的多层次微纳复合结构减少了细菌与表面的接触位点,从而表现出抗菌特性。Chen等人^[30]采用高功率脉冲磁控溅射的方法在PET织物表面涂覆抗菌纳米银粒子。纳米银在PET纤维表面择优取向,在(111)方向表现出强衍射峰。该纳米复合织物的抑菌值可达6.2,杀菌值可达3.2。马利婵等人^[31]采用静电纺丝法制备PET/壳聚糖纳米复合纤维膜,经戊二醛交联浴后将其放入到硝酸银溶液中吸附银离子,氨基及分子间的氢键对银离子起到了吸附作用。经水合联氨溶液还原银离子,制备载银PET/壳聚糖纳米复合纤维膜。PET/壳聚糖纳米复合纤维膜利用壳聚糖的杀菌效果对金黄色葡萄球菌和大肠杆菌的杀菌率分别为92.12%和95.84%,载银后形成的复合纤维膜的杀菌率分别提高至99.97%和99.99%。

本课题组^[32]制备了一种可用于聚合物的有机可溶Ag纳米晶抗菌剂,并提出了“双层表面活性剂包覆结构控制反应”机理;同时研究了载银磷酸锆在聚合物基体中的抗菌长效性。结果表明,银离子在水中释放缓慢,具有长效释放效果。但在模拟汗液及蛋白质溶液中释放速率明显快于水中,原因是Ag⁺与Na⁺,

Ca²⁺发生离子交换进入溶液中,同时指出银离子对光敏感,易影响产品的外观。

3 PET纳米复合抗紫外纤维

紫外线辐射对人类健康的影响受到越来越多的关注,环境中存在的紫外线根据波长的不同主要分为3类:长波黑斑效应紫外线UVA(380~315 nm)、中波红斑效应紫外线UVB(315~280 nm)和短波灭菌紫外线UVC(<280 nm)。这些紫外线均会破坏胶原蛋白纤维,从而加速皮肤老化,导致癌症,损伤DNA也可能影响神经系统。因此具有抗紫外防护功能的服装和原料引起广泛的关注^[33~37]。

Xue等人^[38]利用SiO₂包覆ZnO,并将核壳结构的ZnO@SiO₂包覆在PET织物表面,形成纳米复合织物。聚电解质层增加形成了狭窄通道,导致纳米粒子的粒径增大,产生局部的团聚现象。涂覆过程中氧化锌涂层易与聚电解质层作用形成较大尺寸微粒。PET织物经无机粒子涂覆后在紫外光波段透过率明显降低。Hui等人^[39]采用低温水热法以钛酸四丁酯为前驱体,经KH560改性后的PET织物表面涂覆1层纳米级TiO₂微粒。经改性后PET织物的抗紫外性能提升明显,其UPF值大于50, UVA值为4.82%, UVB值为0.11%。但是TiO₂在PET纤维表面分布不均,局部有团聚现象。无机组分具有较宽的带隙和较大的结合能,可以吸收超过带隙宽度的光能,将价带电子激发到导带,在价带留下空穴。Zohdy等人^[33]采用表面涂覆的方法,将明矾和ZnO一起涂覆到PET织物表面(图6),起到了很好的抗紫外效果。经明矾和ZnO一同涂覆制得的纳米复合织物的UPF值最高可达821.8。Zhang等人^[40]采用水热反应在PET织物表面直接将硫酸氧钛和尿素反应原位生成纳米TiO₂。TiO₂在PET织物表面形成一层约3 nm厚的薄膜,使改性织物具有良好的紫外吸收性能,相比纯PET织物吸收率在紫外光区(200~400 nm)

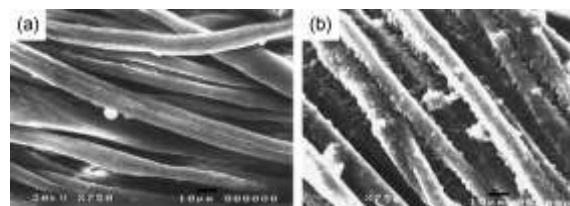


图6 未经处理的涤/棉织物(a)和明矾/氧化锌涂层织物(b)SEM图^[33]

Figure 6 SEM micrographs of untreated PET/cotton fabrics (a) and alum/ZnO coated fabric (b)^[33]

提高了10%,在可见光区(400~800 nm)提高了16.4%。而且改性织物耐水洗性良好,经过30次水洗后,其吸收率在紫外光区(200~400 nm)提高了3.6%,在可见光区(400~800 nm)提高了9.3%。薛朝华等人^[41]通过溶胶-凝胶法制备的TiO₂@SiO₂核壳结构复合微粒负载在涤纶织物上,并进行疏水处理,得到具有超疏水和防紫外线双重功能的织物。TiO₂@SiO₂复合微粒通过聚乙烯吡咯烷酮(PVP)改性后可均匀稳定地分布在织物纤维表面,使其在光波波长在200~340 nm之间的透过率仅为3.75%左右。徐德增等人^[42]将硅改性后的TiO₂/ZnO复合粉体加入到聚酯中制备功能母粒,然后与PET混纺制得功能纤维。当改性剂添加量为0.1%,且TiO₂与ZnO用量为1:1时抗紫外线的效果最好。这主要是氧化硅包覆TiO₂/ZnO后,提高了其稳定性和分散性,并能反射一部分紫外线,与TiO₂/ZnO复合粉体对紫外线的吸收协同作用,提高了复合材料的抗紫外性能。

翟和生^[43]采用原位聚合法将金红石型纳米TiO₂分散到乙二醇中原位生成PET/TiO₂复合材料,考察了无机包覆和有机包覆改性形成的复合材料的性能,将复合材料经熔融纺丝后根据国标GB/T 18830-2002标准进行抗紫外检测,其UPF值为78.2, UVA(315~400 nm波段)紫外线透射率为3%, UVB(290~315 nm波段)紫外线透射率为0.1%。韩克清和余木火^[44]采用原位聚合法制备PET/纳米TiO₂复合材料,经熔融纺丝及4倍牵伸后得到抗紫外纤维,通过UV1000F型紫外透过率分析仪测试纤维织物的紫外透过率,发现当TiO₂质量分数为1%时,形成的纳米复合纤维的织物对UVA, UVB波段的紫外线具有优异的屏蔽效果,抗紫外因子(UPF值)可达50以上。

本课题组^[45,46]为解决纳米材料在聚酯基体中的分散问题,在聚酯聚合过程中利用原位生成片状钛化合物的方法制备了片层钛化合物分散良好的PET/钛系化合物纳米复合材料,且其热稳定性明显提高;同时还研究了对苯二甲酸双羟乙酯(BHET)/TiO₂复合材料的催化性能,研究发现,制备的PET加工性能优异,初生纤维拉伸4.0倍时其断裂强度达3.78 cN/dtex。

4 PET纳米复合导电纤维

聚酯因为良好的机械性能和热性能被广泛用于包装、服装等领域,但是PET表面电阻高达 $10^{15} \sim 10^{16} \Omega$,限制了其在电子电器、防静电服饰、电磁屏蔽、传

感器等领域的应用^[47]。为了解决PET导电性差的问题,通常采用表面涂覆和共混改性两种方法。前者主要是将导电组分通过化学或物理作用在PET织物或纤维表面形成功能薄膜,但其使用耐久性较差;后者主要是将导电材料通过原位或共混的方式加入到PET中形成导电聚酯。常用的导电材料包括炭黑、石墨、碳纳米管、石墨烯、金属粉体、金属氧化物、导电纤维等^[48,49]。

在表面涂覆方面,Wang等人^[50]采用仿生法制备了高导电的PET/Ag杂化纤维。利用聚多巴胺对PET进行包覆改性,聚多巴胺层含有的邻苯二酚和氨基不但增强聚多巴胺与PET基体的附着力,且进一步通过化学吸附作用,在聚多巴胺层吸附更多的Ag,使PET/Ag杂化纤维具有很好的导电性,表面电阻率达到 $0.4 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}$ 。赵绍英^[51]采用射频磁控溅射法在PET非织造基材上沉积掺铝氧化锌(AZO)纳米结构薄膜,发现AZO薄膜的抗静电性能随着薄膜厚度的增加而增强。但是AZO薄膜的牢度受冷热循环影响较大,随着冷热循环次数增加,AZO薄膜表面粗糙度逐渐增加。Hirase等人^[52]采用电化学聚合法将聚苯胺包覆到PET纤维表面形成PET/PAN复合导电纤维,复合纤维中聚苯胺的含量与苯胺溶液的溶度和聚合电压呈正相关关系。在聚苯胺含量为2%时复合导电纤维表面电阻为 $3 \times 10^5 \Omega/\square$ 。周兆懿等人^[53,54]分别在聚酯织物表面直接生成纳米ZnO微晶和聚苯胺制备复合导电织物。采用浸轧法将溶胶-凝胶法制备均匀稳定的纳米ZnO溶胶处理到PET织物上。研究发现纳米ZnO微晶具有纤锌矿型的六角形晶体结构,所得复合导电织物具有良好的导电性能,峰值电压和静电电压半衰期分别降至840 V和1.02 s。同时采用改进的原位化学聚合方法在PET织物表面原位生成聚苯胺薄膜,研究了无机酸掺杂对聚苯胺薄膜导电性能的影响,发现织物表面原位生成聚苯胺薄膜后,织物导电性能优良,表面电阻降至 $10^2 \sim 10^3 \Omega$ 数量级。盐酸、硫酸、磷酸3种无机酸对聚苯胺进行掺杂,随着氢离子浓度增加聚苯胺的导电性能有所下降。Kim等人^[55]采用电化学聚合的方法以聚乙烯醇为表面活性剂将吡咯水溶液喷涂在PET织物表面形成导电涂层聚吡咯(Ppy),改性复合材料的电阻率可以低至 $0.2 \Omega \cdot \text{cm}$ 。在喷涂初期聚吡咯即在PET纤维表面形成导电通路,随着聚合时间的延长,聚吡咯在复合材料中组分含量越来越多,但其对复合材料导电性的增强影响不大。Anba-

rasan等人^[56]在酸性介质中利用过氧化物为引发剂分别将聚苯胺(PANI)和聚邻甲苯胺(POT)接枝到PET纤维表面,制备了PET导电纤维。通过对比研究两种接枝物的接枝率和导电性的关系,发现导电性能随接枝率的提高而增强,PANI接枝PET纤维比POT接枝PET纤维导电性好。方娜和王炜^[57,58]则在聚酯纤维织物表面通过原位聚合直接形成PANI导电层,膜层厚度为1 μm 左右,PANI子间相互接触形成导电通路,从而提高了PANI/涤纶复合织物的电导率,而PANI与PET间较强的分子间作用力保证了导电涂层的稳定性。

在共混和原位聚合方面,Zhang等人^[59]利用热还原方法制备的石墨烯,经螺杆共混制备PET/石墨烯纳米复合材料。研究表明石墨烯表面的氧和羟基基团与PET基体极性基团间有良好的相互作用,使其在PET基体中分散良好,如图7所示。石墨烯在PET链段间形成导电网络,使复合材料的渗逾阈值达到0.47%;当石墨烯添加量为3.0%时(体积分数),复合材料电导率即可达到2.11 S/m。张明课题组^[60-62]研究了高温膨胀和微波膨胀对PET/膨胀石墨复合材料的导电性能的影响,同时研究了环氧树脂改性对PET/膨胀石墨复合材料的导电和结构的作用。研究表明经环氧树脂改性后制备的PET/膨胀石墨复合材料的渗逾阈值为3.35%,而微波法和高温法形成的膨胀石墨制备的PET/膨胀石墨复合材料的渗逾阈值为5%,二者相差不大。Jin等人^[63,64]研究炭黑的分散对PET/炭黑纳米导电复合材料的玻璃化温度(T_g)和渗逾阈值的影响,发现经改性的炭黑形成的复合材料的渗逾阈值和 T_g 均有所降低,PET/炭黑纳米导电复合材料的渗逾阈值为12%左右。另外采用溶液包覆的方法将炭黑包覆到PET纤维表面,当炭黑含量为4%时,纳米复合纤维的体积电阻率为9.6 $\Omega\cdot\text{cm}$ 。Li等人^[65]采用双螺杆熔融加工的方法制备了PET/碳纳米管纳米复合材料,当碳管含量为4%时,纳米复合材料的体积电阻率为 $10^3\ \Omega\cdot\text{cm}$,相比纯PET低12个数量级。Mazinani等人^[66]采用熔融纺丝的方法制备了直径低于90 μm 的超细PET/MWCNT纳米复合纤维,MWCNT在该复合材料中分散良好(图8),渗逾阈值为2%,电导率最高可达0.01 S/cm。Chen等人^[47]采用熔融加工法将硅烷偶联剂改性后氧化锌晶须(ZnOw)加入到PET中制备了PET/ZnOw复合材料。当ZnOw添加量为12%时,复合材料的表面电阻降到 $3.6\times 10^8\ \Omega$ 。其导电机理可

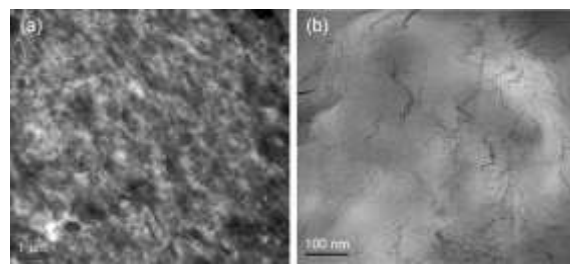


图7 石墨烯含量为3%的PET纳米复合材料透射电子显微镜图(TEM)。(a)低倍;(b)高倍^[59]

Figure 7 Low (a) and high (b) magnification TEM micrographs of PET nanocomposite with 3% graphene^[59]

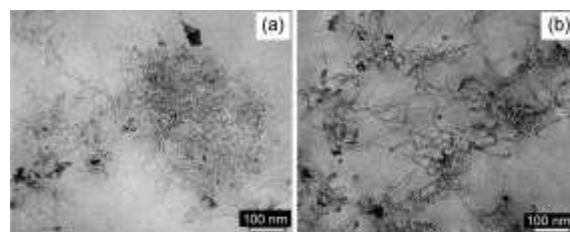


图8 碳纳米管含量为3%的PET复合材料在不同分散状态下的TEM图^[66]。(a)分散差;(b)分散好。获得最佳分散的条件是双螺杆转速为200 r/min

Figure 8 TEM images of PET/3% MWCNT at different dispersion condition^[66]. Poor dispersion (a) and good dispersion (b); the best dispersion condition obtained at 200 r/min twin screw

以用隧道效应、尖端放电和网络导电来解释。王祥彬等人^[67]以间苯二甲酸双羟乙二酯5-磺酸钠(SIPE)、PEG、纳米级硫酸钡的乙二醇溶液为改性剂原位加入到PET聚合中制备多功能聚酯,通过高速纺丝制备多功能纤维。该多功能纤维具有良好的抗静电性能,体积电阻率可达 $10^{10}\ \Omega\cdot\text{m}$ 。Paszkiwicz等人^[68]采用原位聚合的方法制备了PET/膨胀石墨复合材料,复合材料中石墨以石墨烯片层的形式存在,复合材料的渗逾阈值最低为0.05%,当膨胀石墨的添加量为0.4%时,复合材料电导率为 $10^{-3}\ \text{S/cm}$ 。Feng等人^[69]采用原位聚合的方式制备了PET/石墨烯纳米复合材料,复合材料的渗逾阈值为0.1%,其电导率为 $10^{-6}\ \text{S/cm}$ 。Chen等人^[70]采用原位聚合的方法制备了聚酯/掺锡二氧化锡(PET/ATO)纳米复合材料,通过熔融纺丝的方法制备了PET/ATO纳米抗静电纤维。纳米复合纤维在室温下渗逾阈值为1.05%,当ATO含量为1%时,杂化纤维的体积电阻率为 $4.9\times 10^8\ \Omega\cdot\text{cm}$ 。

5 其他PET纳米复合纤维体系

除了上述功能PET纤维外,采用纳米复合还可以

开发系列杂化功能纤维,如负离子纤维^[71]、吸湿纤维^[72]、弹性纤维^[73]、强力纤维^[74~76]、易染纤维^[77]、亲疏水纤维^[78]、高热稳定性纤维^[79~81]和光催化纤维^[82]等。

6 结语与展望

目前纳米杂化聚酯纤维制备过程中存在聚合生产技术瓶颈,特别是高浓度的纳米粒子在聚酯基体中的粒径大小不一和分散均匀性的问题,导致纤维质量不稳定和染色均匀性差。对于共混制备的杂化聚酯纤维多存在高比表面积、高表面活性的纳米粒子团聚问题,严重影响功能纤维成形稳定性及其功能体现。对于后整理型杂化聚酯纤维,其功能效果及耐久性存在不足,难以在技术和应用上取得突破。如何通过功能组分的结构调控、表面修饰,经共混或原位

聚合将其引入聚酯基体中,实现功能组分的高分散、长耐久是实现高品质、高附加值聚酯多功能纤维和制品的制备关键。

本文综述了利用化学修饰、非共价键诱导等作用实现纳米粒子在PET基体中的均匀分散,制备具有阻燃、抗菌、抗紫外、导电等功能特性的聚酯纤维制备方法的功能特性。纳米杂化功能复合PET纤维既能满足人们日常服装的需求,又能提供服装面料的功能性、安全性,成为当前纤维产业界研究关注的热点,而有机/无机杂化技术的发展又进一步促进了纳米杂化PET纤维的发展。突破纳米结构功能粒子的尺度、功能控制,实现纳米粒子在聚酯基体中的界面分散,通过原位聚合实现高载含量纳米粒子制备关键技术,结合异形纺丝设计实现高品质、多重功能化纳米杂化PET纤维,是聚酯发展的必然方向。

参考文献

- Xiang H X, Wang S C, Cheng Y H, et al. Organic-inorganic hybrid material and multifunctional fibers (in Chinese). *Sci Sin Tech*, 2014, 44: 1137–1144 [相恒学, 王世超, 成艳华, 等. 有机/无机杂化材料与多功能纤维研究进展. *中国科学: 技术科学*, 2014, 44: 1137–1144]
- Chen L, Wang Y Z. A review on flame retardant technology in China. Part 1: Development of flame retardants. *Polym Adv Technol*, 2010, 21: 1–26
- Carosio F, Laufer G, Alongi J, et al. Layer-by-layer assembly of silica-based flame retardant thin film on PET fabric. *Polym Degrad Stab*, 2011, 96: 745–750
- Lautid F, Ferry L, Lopez J M, et al. Red phosphorus/aluminium oxide compositions as flame retardants in recycled poly(ethylene terephthalate). *Polym Degrad Stab*, 2003, 82: 357–363
- Lautid F, Ferry L, Lopez J M, et al. Flame-retardant action of red phosphorus/magnesium oxide and red phosphorus/iron oxide compositions in recycled PET. *Fire Mater*, 2006, 30: 343–358
- Chen C, Guo Z, Ran S, et al. Synthesis of cerium phenylphosphonate and its synergistic flame retardant effect with decabromodiphenyl oxide in glass-fiber reinforced poly(ethylene terephthalate). *Polym Compos*, 2014, 35: 539–547
- Alongi J, Frache A, Gioffredi E. Fire-retardant poly(ethylene terephthalate) by combination of expandable graphite and layered clays for plastics and textiles. *Fire Mater*, 2011, 35: 383–396
- Luo Q L. Preparation and research on structure and properties of MWNTs/Mg(OH)₂ flame-retardant functional PET fiber (in Chinese). Doctor Dissertation. Taiyuan: Tai Yuan University of Technology, 2011 [罗秋兰. MWNTs/Mg(OH)₂阻燃PET功能纤维的制备及其结构与性能研究. 博士学位论文. 太原: 太原理工大学, 2011]
- Niu M, Xue B X, Li J Y, et al. Preparation and properties of CMSs-An/PET flame retardant composites (in Chinese). *Chin J Mater Res*, 2015, 29: 143–148 [牛梅, 薛宝霞, 李静亚, 等. CMSs-An/PET复合阻燃材料的制备和性能. *材料研究学报*, 2015, 29: 143–148]
- Niu M, Xue B X, Li J Y, et al. Preparation and performances of polyaniline coated carbon microspheres/polyethylene terephthalate flame retardant composites (in Chinese). *Polym Mater Sci Eng*, 2015, 31: 158–162 [牛梅, 薛宝霞, 李静亚, 等. 聚苯胺包覆碳微球/聚对苯二甲酸乙二醇酯复合阻燃材料的制备及性能. *高分子材料科学与工程*, 2015, 31: 158–162]
- Xue B X, Niu M, Zhang Y, et al. Characterization of the properties of flame retardant PET composites with different nano-carbons (in Chinese). 2015, 31: 65–70 [薛宝霞, 牛梅, 张莹, 等. 不同纳米碳材料阻燃聚对苯二甲酸乙二醇酯复合材料性能表征. *高分子材料科学与工程*, 2015, 31: 65–70]
- Yang Y R, Li J Y, Niu M, et al. Preparation, structure and performance comparison of CMSs/PET and MCMSs/PET composite materials (in Chinese). *China Plastics Ind*, 2015, 43: 69–73 [杨雅茹, 李静亚, 牛梅, 等. CMS/PET和MCMS/PET复合材料的制备及二者的结构与性能对比. *塑料工业*, 2015, 43: 69–73]

- 13 Zhang Y, Niu M, Xue B X, et al. Effect of $\text{Mg}(\text{OH})_2$ /carbon microspheres composite flame-retardant on the structure and property of PET (in Chinese). *China Plastics Ind*, 2015, 43: 102–105 [张莹, 牛梅, 薛宝霞, 等. 氢氧化镁/碳微球复合阻燃剂对 PET 结构和性能的影响. *塑料工业*, 2015, 43: 102–105]
- 14 Ge X G, Wang D Y, Wang C, et al. A novel phosphorus-containing copolyester/montmorillonite nanocomposites with improved flame retardancy. *Eur Polym J*, 2007, 43: 2882–2890
- 15 Wang D Y, Ge X G, Wang Y Z, et al. A novel phosphorus-containing poly(ethylene terephthalate) nanocomposite with both flame retardancy and anti-dripping effects. *Macromol Mater Eng*, 2006, 291: 638–645
- 16 Wang D Y, Wang Y Z, Wang J S, et al. Thermal oxidative degradation behaviours of flame-retardant copolyesters containing phosphorous linked pendent group/montmorillonite nanocomposites. *Polym Degrad Stabil*, 2005, 87: 171–176
- 17 Wang D Y, Liu X Q, Wang J S, et al. Preparation and characterisation of a novel fire retardant PET/ α -zirconium phosphate nanocomposite. *Polym Degrad Stabil*, 2009, 94: 544–549
- 18 Zhang J J, Zhang J Z, Ji Q, et al. Combustion property and flame-retardant mechanism of MWNTs/PET composites (in Chinese). *J Funct Mater*, 2010, 41: 394–396 [张建军, 张靖宗, 纪全, 等. MWNTs-OH/PET 纳米复合材料的燃烧性能与阻燃机理研究. *功能材料*, 2010, 41: 394–396]
- 19 Zhang J, Ji Q, Zhang P, et al. Thermal stability and flame-retardancy mechanism of poly(ethylene terephthalate)/boehmite nanocomposites. *Polym Degrad Stabil*, 2010, 95: 1211–1218
- 20 Li L L, Chen S H, Zhang S D, et al. Research developments of polymer-rich nanocomposite fiber material (in Chinese). *Polym Bull*, 2013, 10: 12–20 [李莉莉, 陈少华, 张思灯, 等. 聚合物基纳米复合功能纤维材料研究进展. *高分子通报*, 2013, 10: 12–20]
- 21 Weichold O, Goel P, Lehmann K H, et al. Solvent-crazed PET fibers imparting antibacterial activity by release of Zn^{2+} . *J Appl Polym Sci*, 2009, 112: 2634–2640
- 22 Ren J X, Li J, Cai Z, et al. The preparation of carbon microspheres loading silver antimicrobial agent and the study of its properties. *Adv Chem Eng*, 2012: 1026–1029
- 23 Ren J X. The preparation of Ag/CMSs antibacterial PET masterbatches and study on ITS structure and properties (in Chinese). Doctor Dissertation. Taiyuan: Tai Yuan University of Technology, 2013 [任建喜. Ag/CMSs 抗菌 PET 母粒的制备及其结构与性能的研究. 太原: 太原理工大学, 2013]
- 24 Liu J Y, Cheng K B, Ding Y C. A study on the fabrication and functional properties of PET/rayon staple fiber products with AC C@Ag powders. *J Ind Text*, 2015, 44: 948–960
- 25 Kowalczyk D, Brzezinski S, Kaminska I. Multifunctional bioactive and improving the performance durability nanocoatings for finishing PET/CO woven fabrics by the sol-gel method. *J Alloys Compd*, 2015, 649: 87–93
- 26 Bi S M, Bao J Y, Zhao H J. Simultaneous dyeing and finishing of PET fabric with nanoscale TiO_2 and dyes (in Chinese). *J Text Res*, 2009, 30: 67–71 [毕松梅, 鲍进跃, 赵华俊. PET 织物的纳米 TiO_2 同浴染色整理. *纺织学报*, 2009, 30: 67–71]
- 27 Milosevic M, Radoicic M, Saponjic Z, et al. *In situ* photoreduction of Ag^+ -ions by TiO_2 nanoparticles deposited on cotton and cotton/PET fabrics. *Cellulose*, 2014, 21: 3781–3795
- 28 Zhao D Q. A four polyester fiber or filament with the function of antibacterial and moisture absorption (in Chinese). PRC Patent, CN101195928A, 2008-06-21 [赵丹青. 一种兼具抗菌和吸湿排汗功能的四叶型聚酯纤维或长丝. 中国专利, CN101195928A, 2008-06-21]
- 29 Liu Y H, Li G J, Chen C, et al. Preparation and antibacterial activity of superhydrophobic PET fabric (in Chinese). *CIESC J*, 2014, 65: 1517–1525 [刘云鸿, 李光吉, 陈超, 等. 超疏水 PET 织物的制备及其抗菌性能. *化工学报*, 2014, 65: 1517–1525]
- 30 Chen Y H, Hsu C C, He J L. Antibacterial silver coating on poly(ethylene terephthalate) fabric by using high power impulse magnetron sputtering. *Surf Coat Technol*, 2013, 232: 68–75
- 31 Ma L C, Wang J N, Li L, et al. Preparation of PET/CTS antibacterial composites nanofiber membranes used for air filter by electrospinning (in Chinese). *Acta Polym Sin*, 2015, (2): 221–227 [马利婵, 王娇娜, 李丽, 等. 静电纺空气过滤用 PET/CTS 抗菌复合纳米纤维膜的制备. *高分子学报*, 2015, (2): 221–227]
- 32 Shi Y Y, Sun B, Zhou Z, et al. Size-controlled and large-scale synthesis of organic-soluble Ag nanocrystals in water and their formation mechanism. *Prog Nat Sci Mater Int*, 2011, 21: 447–454
- 33 Zohdy M H, Elhossamy M B, Elnaggar W M, et al. Novel UV-protective formulations for cotton, PET fabrics and their blend utilizing irradiation technique. *Eur Polym J*, 2009, 45: 2926–2934
- 34 Xin J H, Daoud W A, Kong Y Y. A new approach to UV-blocking treatment for cotton fabrics. *Text Res J*, 2004, 74: 97–100
- 35 Yu Q Z, Shen A A. Anti-ultraviolet treatment for cotton fabrics by dyeing and finishing in one bath and two steps. *J Fiber Bioeng Inf*, 2008, 1: 65–72
- 36 Alebeid O K, Tao Z, Seedahmed A I. New approach for dyeing and UV protection properties of cotton fabric using natural dye extracted from henna leaves. *Fibres Text East Eur*, 2015, 23: 60–65

- 37 Alebeid O K, Zhao T. Anti-ultraviolet treatment by functionalizing cationized cotton with TiO_2 nano-sol and reactive dye. *Text Res J*, 2015, 85: 449–457
- 38 Xue C H, Yin W, Jia S T, et al. UV-durable superhydrophobic textiles with UV-shielding properties by coating fibers with ZnO/SiO_2 core/shell particles. *Nanotechnology*, 2011, 22: 1–7
- 39 Hui Z, Fang L, Hoong Z. Immobilization of TiO_2 nanoparticles on PET fabric modified with silane coupling agent by low temperature hydrothermal method. *Fibers Polym*, 2013, 14: 43–51
- 40 Zhang H, Zhu H, Sun R. Fabrication of photocatalytic TiO_2 nanoparticle film on PET fabric by hydrothermal method. *Text Res J*, 2012, 82: 747–754
- 41 Xue Z H, Zhang P, Ji P T, et al. Preparation of $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ core-shell particles and their coating on fibers for superhydrophobic textiles with UV-shielding property (in Chinese). *J Shaanxi Univ Sci Technol Nat Sci*, 2013, (6): 45–50 [薛朝华, 张平, 姬鹏婷, 等. $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 核壳结构微粒的合成及超疏水防紫外线功能织物的制备. 陕西科技大学学报(自然科学版), 2013, (6): 45–50]
- 42 Xu D Z, Luan N, Guo J, et al. Effects of super fine powder of TiO_2/ZnO on UV-resistance and mechanics of PET fiber (in Chinese). *Dalian Polytech Univ*, 2009, (2): 124–127 [徐德增, 栾宇, 郭静, 等. TiO_2/ZnO 超细粉体对 PET 纤维抗紫外性能及力学性能的影响. 大连工业大学学报, 2009, (2): 124–127]
- 43 Zhai H S. Preparation and properties of anti-ultraviolet polyester fiber (in Chinese). *Chem Ind Times*, 2012, 26: 1–3 [翟和生. 抗紫外聚酯纤维的制备和性能. 化工时刊, 2012, 26: 1–3]
- 44 Han K Q, Yu M H. Study on surface modification of nanometer indium-tin-oxide powder (in Chinese). *China Synth Fiber Ind*, 2005, 28: 4–6 [韩克清, 余木火. PET/纳米 TiO_2 抗紫外纤维的制备及性能研究. 合成纤维工业, 2005, 28: 4–6]
- 45 Sun B, Zhang H, Zhang K, et al. Structure and properties of PET/sheet-like titanium nanocomposites via *in-situ* synthesize process. *J Donghua Univ Nat Sci*, 2011, 37: 547–551 [孙宾, 张恒, 张坤, 等. 原位生成法制备 PET/片状钛系纳米复合树脂的结构与性能. 东华大学学报(自然科学版), 2011, 37: 547–551]
- 46 Xin G Y, Sun B, Yu H, et al. Study on properties of PET catalyzed by BHET/nano- TiO_2 composite (in Chinese). *China Synth Fiber Ind*, 2008, 31: 5–7 [辛国英, 孙宾, 俞昊, 等. BHET/纳米 TiO_2 催化合成 PET 性能的研究. 合成纤维工业, 2008, 31: 5–7]
- 47 Chen K, Xiong C, Li L, et al. Conductive mechanism of antistatic poly(ethylene terephthalate)/ ZnO composites. *Polym Compos*, 2009, 30: 226–231
- 48 Pantea D, Darmstadt H, Kaliaguine S, et al. Electrical conductivity of thermal carbon blacks—Influence of surface chemistry. *Carbon*, 2001, 39: 1147–1158
- 49 Schwarz M K, Bauhofer W, Schulte K. Alternating electric field induced agglomeration of carbon black filled resins. *Polymer*, 2002, 43: 3079–3082
- 50 Wang W, Cheng W, Tian M, et al. Preparation of PET/Ag hybrid fibers via a biomimetic surface functionalization method. *Electrochim Acta*, 2012, 79: 37–45
- 51 Zhao S Y. Property of Al-doped ZnO deposited on polyester (PET) nonwoven materials (in Chinese). Dissertation for Master Degree. Wuxi: Jiangnan University, 2009 [赵绍英. 沉积掺铝氧化锌涤纶非织造材料的性能研究. 硕士学位论文. 无锡: 江南大学, 2009]
- 52 Hirase R, Hasegawa M, Shirai M. Conductive fibers based on poly(ethylene terephthalate)-polyaniline composites manufactured by electrochemical polymerization. *J Appl Polym Sci*, 2003, 87: 1073–1078
- 53 Zhou Z Y, Zhao Y P, Cai Z S. Preparation of polyaniline/polyester conducting composite fabric with *in-situ* polymerization (in Chinese). *Dye Finish*, 2009, (5): 1–5 [周兆懿, 赵亚萍, 蔡再生. 原位聚合法制备涤纶/聚苯胺复合导电织物. 印染, 2009, (5): 1–5]
- 54 Zhou Z Y, Zhao Y P, Ge F Y, et al. Low-temperature solution growth of ZnO nanorods on PET fabrics (in Chinese). *J Text Res*, 2010, 31: 6–10 [周兆懿, 赵亚萍, 葛凤燕, 等. 基于低温水浴法的涤纶表面氧化锌纳米棒生长. 纺织学报, 2010, 31: 6–10]
- 55 Kim M S, Kim H K, Byun S W, et al. PET fabric/polypyrrole composite with high electrical conductivity for EMI shielding. *Synth Met*, 2002, 126: 233–239
- 56 Anbarasan R, Vasudevan T, Gopalan A. Chemical grafting of poly(aniline) and poly(*o*-toluidine) onto PET fibre—A comparative study. *Eur Polym J*, 2000, 36: 1725–1733
- 57 Fang N, Wang W. Preparation of polyaniline/polyester conductive fabric via *in-situ* polymerization (in Chinese). *Electrochemistry*, 2009, 15: 462–466 [方娜, 王伟. 原位聚合法制备 PANI/PET 导电织物及其性能分析. 电化学, 2009, 15: 462–466]
- 58 Fang N, Wang W. Study on the application properties of conductive polyaniline in electric conductive fabric (in Chinese). *Text Auxiliaries*, 2010, 27: 49–51 [方娜, 王伟. 导电聚苯胺在导电织物中的应用性能研究. 印染助剂, 2010, 27: 49–51]
- 59 Zhang H B, Zheng W G, Yan Q, et al. Electrically conductive polyethylene terephthalate/graphene nanocomposites prepared by melt compounding. *Polymer*, 2010, 51: 1191–1196
- 60 Li D J, Yan C H, Lu P, et al. Preparation and conductive behavior of expanded graphite/poly(ethylene terephthalate) conductive composites (in Chinese). *Acta Mater Compos Sin*, 2008, 25: 35–39 [李大军, 严长浩, 鲁萍, 等. 膨胀石墨/聚酯导电复合材料的制备与导电

行为. 复合材料学报, 2008, 25: 35–39]

- 61 Zhang M, Li D J, Wu D F, et al. Poly(ethylene terephthalate)/expanded graphite conductive composites: Structure, properties, and transport behavior. *J Appl Polym Sci*, 2008, 108: 1482–1489
- 62 Zhang M, Li D J, Wang W, et al. The preparation method of PET/nano graphite conductive composite materials (in Chinese). PRC Patent, CN1887960, 2007-01-03 [张明, 李大军, 王文, 等. 聚酯/石墨纳米导电复合材料及其制备方法. 中国专利, CN1887960, 2007-01-03]
- 63 Jin X, Xiao C, An S, et al. Percolation threshold of electrically conductive master batch for polyester fibers application. *J Appl Polym Sci*, 2006, 102: 4144–4148
- 64 Jin X, Xiao C, An S, et al. Preparation and properties of a new coating method for preparing conductive polyester fibers with permanent conductivity. *J Appl Polym Sci*, 2006, 102: 2685–2691
- 65 Li Z F, Luo G H, Wei F, et al. Microstructure of carbon nanotubes/PET conductive composites fibers and their properties. *Compos Sci Technol*, 2006, 66: 1022–1029
- 66 Mazinani S, Ajji A, Dubois C. Structure and properties of melt-spun PET/MWCNT nanocomposite fibers. *Polym Eng Sci*, 2010, 50: 1956–1968
- 67 Wang X B, Wang H, Yu Q J, et al. Study on the multifunctional modified PET (in Chinese). *Polyester Ind*, 2002, 15: 27–30 [王祥彬, 王红, 于庆杰, 等. 多功能改性聚酯的研制. 聚酯工业, 2002, 15: 27–30]
- 68 Paszkiewicz S, Szymczyk A, Spitalsky Z, et al. Electrical conductivity of poly(ethylene terephthalate)/expanded graphite nanocomposites prepared by *in situ* polymerization. *J Polym Sci Pt B Polym Phys*, 2012, 50: 1645–1652
- 69 Feng R C, Guan G H, Zhou W, et al. *In situ* synthesis of poly(ethylene terephthalate)/graphene composites using a catalyst supported on graphite oxide. *J Mater Chem*, 2011, 21: 3931–3939
- 70 Chen X, Li C, Shao W, et al. The anti-static poly(ethylene terephthalate) nanocomposite fiber by *in situ* polymerization: The thermo-mechanical and electrical properties. *J Appl Polym Sci*, 2007, 105: 1490–1495
- 71 Jiang Y J, Ge Y R, Zhang Y. Study and preparation on the negative ions functional PET fiber (in Chinese). *Polyester Ind*, 2011, 24: 17–27 [姜迎娟, 葛艳蕊, 张瑜. 负离子功能 PET 纤维的研制. 聚酯工业, 2011, 24: 17–27]
- 72 Xu Y J, Zhu P, Sui S Y. Study on crystal and mechanical properties of PET/SiO₂ composite fibre (in Chinese). *Prog Text Sci Technol*, 2009, (2): 53–55 [徐永继, 朱平, 隋淑英. PET/SiO₂ 复合纤维结晶性能及力学性能研究. 纺织科技进展, 2009, (2): 53–55]
- 73 Wang C M, Wang R, Xiao H, et al. Research progress in structure of PET and PTT and PET/PTT composite fiber (in Chinese). *Chin Synth Fiber Ind*, 2009, 31: 48–51 [王春梅, 王锐, 肖红, 等. PET 和 PTT 及 PET/PTT 复合纤维结构研究进展. 合成纤维工业, 2009, 31: 48–51]
- 74 Wei L, Shu X W, Jun M D, et al. Microstructure and thermal properties of PET/POSS Composites prepared by *in situ* polymerization. *Mater Sci Forum*, 2015, 815: 34–38
- 75 Yin Q J, Yun X, Chen Z J, et al. Largely improved tensile properties of poly(ethylene terephthalate) by using glycerin. *Chin J Polym Sci*, 2007, 25: 319–324
- 76 Litchfield D W, Baird D G. The role of nanoclay in the generation of poly(ethylene terephthalate) fibers with improved modulus and tenacity. *Polymer*, 2008, 49: 5027–5036
- 77 Li W W, Chen G Q, Zhang R X. Dyeing property of kaolin-modified polyester fibers (in Chinese). *J Text Res*, 2008, 29: 87–90 [李唯唯, 陈国强, 张瑞欣. 高岭土改性聚酯纤维的染色性能. 纺织学报, 2008, 29: 87–90]
- 78 Li M, Deng T, Liu S, et al. Superhydrophilic surface modification of fabric via coating with nano-TiO₂ by UV and alkaline treatment. *Appl Surf Sci*, 2014, 297: 47–52
- 79 Gao W, Zhou B, Ma X, et al. Preparation and characterization of BaSO₄/poly(ethylene terephthalate) nanocomposites. *Colloid Surf A Physicochem Eng Asp*, 2011, 385: 181–187
- 80 Wei G, Xiao Y M, Zi C W, et al. The influence of surface modification on the structure and properties of a calcium carbonate filled poly(ethylene terephthalate). *Colloid Surf A Physicochem Eng Asp*, 2011, 389: 230–236
- 81 Gao W, Zhou B, Liu Y, et al. The influence of surface modification on the structure and properties of a zinc oxide-filled poly(ethylene terephthalate). *Polym Int*, 2013, 62: 432–438
- 82 Ardoni H A M, Paredes F U, Arellano I H J, et al. Electrospun PET supported-ionic liquid-stabilized CdS catalyst for the photodegradation of Rhodamine B under visible light. *Mater Lett*, 2013, 91: 6–9

Research development of nano hybrid functional composite polyester fiber

ZHOU JiaLiang, XIANG HengXue, ZHOU Zhe, SUN Bin, CHENG YanHua, WENG Wei & ZHU MeiFang

State Key Laboratory for Modification of Chemical Fiber and Polymer Materials, College of Materials Science and Engineering, Donghua University, Shanghai 201620, China

Poly(ethylene terephthalate) (PET) is one of the most extensively used semicrystal polymers, which has found its applications in fibers, films, packaging and molding materials. About 80% of polyester products is polyester fiber and polyester fiber is the largest variety of chemical fiber, but its industrial development is limited by severe homogeneousness, unitary function, inferior functionalization ratio, high cost and low added value. Due to good machinability and excellent mechanical properties of poly(ethylene terephthalate) fiber, a common method to realize the functionalization of PET fiber is introducing nano-materials into the PET matrix based on organic/inorganic hybrid principle. This paper summarizes the research status of PET matrix nano-hybrid functional fibers with flame-retardant, antibacterial, uvioresistant and conductive properties, including the preparation methods, modification ways, fabrication techniques and functional performances of these fibers. Also, this paper evaluates the merits of three modification methods: surface coating, blending and *in situ* polymerization; furthermore investigates the effect of blending and *in situ* polymerization on the dispersion of nano materials and the spinnability of nano composites. Finally, this paper prospects the developing direction of PET matrix nano-hybrid functional fibers: structural and functional design of nanomaterials, controllable interface of nano-materials and polyester, post-finishing technology of nano-hybrid materials; develop multifunctional, intelligent and environment-friendly nano hybrid industrial fibers, and set up systemic evaluation standards of ecological safety of nano-hybrid fiber.

polyethylene terephthalate, nano materials, organic/inorganic hybrid technology, functional fiber, polyester fiber

doi: 10.1360/N972015-01457