

DOI: 10.3969/j.issn.1671-024x.2024.05.002

## PET 复合纤维的制备及其隔热性能

韩娜<sup>1</sup>, 陈永昌<sup>1</sup>, 沙乾坤<sup>2</sup>, 陈冲<sup>1</sup>, 杨田<sup>2</sup>, 张兴祥<sup>1</sup>

(1. 天津工业大学 材料科学与工程学院, 天津 300387; 2. 国家先进印染技术创新中心, 山东 泰安 271000)

**摘要:** 为改善聚对苯二甲酸乙二醇酯 (PET) 纤维的保温隔热性能, 使用熔融纺丝工艺制备具有保温隔热性能的 PET/二氧化硅气凝胶(SA)/气相 SiO<sub>2</sub>(FS)复合纤维, 并用 NaOH 溶液对纤维进行碱处理, 以在纤维表面形成孔隙; 采用 SEM、XRD、TG、DSC 和导热系数仪等表征技术对复合纤维进行了表征, 探究了碱处理时间对纤维表面形貌、拉伸强度、导热系数等物化性质的影响。结果表明: 碱处理之后的 PET/SA/FS 复合纤维表面出现孔隙, 断裂强度降低 24.5%; 热导率从纯 PET 纤维的 0.089 4 W/(m·K) 最低降低到 PET/SA/FS 复合纤维的 0.040 0 W/(m·K), 降低了 55.3%, 从而显著提高了纤维的保温隔热性能。

**关键词:** PET 复合纤维; 隔热性能; SiO<sub>2</sub> 气凝胶; 气相 SiO<sub>2</sub>; 熔融纺丝

中图分类号: TS102.52; TQ342.21

文献标志码: A

文章编号: 1671-024X(2024)05-0008-08

### Preparation and thermal insulation performance of PET composite fibers

HAN Na<sup>1</sup>, CHEN Yongchang<sup>1</sup>, SHA Qiankun<sup>2</sup>, CHEN Chong<sup>1</sup>, YANG Tian<sup>2</sup>, ZHANG Xingxiang<sup>1</sup>

(1. School of Material Science and Engineering, Tiangong University, Tianjin 300387, China; 2. National Innovation Center of Advanced Dyeing & Finishing Technology, Tai'an 271000, Shandong Province, China)

**Abstract:** In order to improve the thermal insulation performance of PET fibers, the melt spinning process is used to prepare PET/SA/FS composite fibers with thermal insulation performance. Then, the fibers are treated with NaOH solution to form pores on the fiber surface. The composite fibers are characterized using characterization techniques such as SEM, XRD, TG, DSC, and thermal conductivity analyzer, and the effect of alkali treatment time on the physical and chemical properties of fibers such as surface morphology, tensile strength, and thermal conductivity is explored. The results show that after alkali treatment, pores appear on the surface of PET/SA/FS composite fibers, and the fracture strength decreases by 24.5%. The thermal conductivity decreases from 0.089 4 W/(m·K) of pure PET fiber to 0.040 0 W/(m·K) of PET/SA/FS composite fiber, which decreases by 55.3%, thereby improving the insulation performance of the fiber.

**Key words:** PET composite fiber; insulation performance; SiO<sub>2</sub> aerogel; fumed SiO<sub>2</sub>; melt spinning

聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)在合成纤维中所占比例最大, 全球使用的纺织纤维中有 45% 是 PET 或 PET 基纤维<sup>[1]</sup>。为了使 PET 织物能够在更多寒冷情况下被应用, 对其保温隔热性能进行改性显得尤为重要。二氧化硅气凝胶(SiO<sub>2</sub> aerogel, SA)具有低密度(0.03~0.50 g/cm<sup>3</sup>)、高孔隙率(90%~99%)和高比表面积(500~1 200 m<sup>2</sup>/g)等突出特点, 其热导率甚至小于空气热导率(0.023 0 W/(m·K)), 具有高隔热性<sup>[2-3]</sup>。Wu 等<sup>[4]</sup>制备了由塑料瓶回收的 PET (rPET)、牡蛎壳粉 (OSP) 和 SiO<sub>2</sub> 气凝胶组成的 SiO<sub>2</sub> 气凝胶复合纺织品, 随着 SA

的加入, 热导率从 0.046 0 W/(m·K) 降低到 0.036 0 W/(m·K)。Mazrouei 等<sup>[5]</sup>首次将气凝胶微粒 (AMG) 添加到 PET 电纺丝溶液中, 并成功地将其嵌入 PET 纳米纤维中, 使材料的热传递降低了 60%。

气相二氧化硅 (fumed SiO<sub>2</sub>, FS), 也称为微 SiO<sub>2</sub>, 是生产硅或硅铁合金的副产品, 它由亚微米级的 SiO<sub>2</sub> 颗粒组成<sup>[6]</sup>。有文献报道了气相 SiO<sub>2</sub> 的研究<sup>[7-8]</sup>, 它被用作混凝土混合物中的外加剂, 对所得材料的性能有显著影响。此外, 它还被用作聚合物的成核剂<sup>[9]</sup>、阻燃材料<sup>[10]</sup>、弹性体的增强填料以及树脂和油漆的流变添加

收稿日期: 2023-05-14

基金项目: 天津市科技军民融合重大专项资助项目 (18ZXJMTG00110)

通信作者: 韩娜 (1981—), 女, 博士, 教授, 主要研究方向为高性能纤维的结构设计与应用。E-mail: hanna@tiangong.edu.cn

剂。 $\text{SiO}_2$ 颗粒由于氢键作用会团聚,这会减少其分散在聚合物或其他基体中的颗粒数量,而气相 $\text{SiO}_2$ 在基体中的团聚与其分散不均匀有关<sup>[11]</sup>。

PET纤维的碱性水解是一种比较发达的后处理工艺。理论上,PET发生亲核取代,并被氢氧化钠(NaOH)溶液水解。水解会导致蚀刻,对织物强度产生负面影响<sup>[12-16]</sup>。然而,碱性水解只是表面和局部反应,只导致相应的分子质量、密度和结晶的微小变化。Solbrig等<sup>[17]</sup>报道,二氧化钛( $\text{TiO}_2$ )消光剂与PET纤维水解后,会使纤维表面产生微小孔洞。Xie等<sup>[18]</sup>发现,与纯PET样品相比,水解PET/ $\text{TiO}_2$ 纤维的强度随质量的降低而下降,纤维表面形成了更大的凹坑。凹坑的形成使纤维链断裂,并形成羟基和羧酸酯端基,从而改善织物的手感、回潮率和悬垂性<sup>[19-23]</sup>。

Yang等<sup>[24]</sup>采用原位聚合和熔融纺丝法制备了PET/ $\text{SiO}_2$ 纳米复合材料,研究了纯PET和PET/ $\text{SiO}_2$ 纤维在超细结构和性能上的差异。与纯PET纤维相比,PET/ $\text{SiO}_2$ 纳米复合纤维显示出更大程度的质量损失,出现了更多的裂纹、凹坑和空洞等结构。碱水解PET/ $\text{SiO}_2$ 纳米复合纤维的比表面积高于纯PET纤维,提高了表面孔隙率。 $\text{SiO}_2$ 纳米颗粒在PET衬底内产生的扩散路径更短、更方便,且纤维表面更坚韧。水解和非水解PET/2.0% $\text{SiO}_2$ 纤维的上染率随 $\text{SiO}_2$ 含量和碱水解时间的增加而增加,分别比纯PET纤维大6.9%和3.5%。Jitjaicham等<sup>[25]</sup>用乙氧基三乙氧基硅烷(VTES)在乙醚中对气相 $\text{SiO}_2$ 进行改性,减少了气相 $\text{SiO}_2$ 的团聚和粒径分布。此外,改性后的气相 $\text{SiO}_2$ 与PET基体相容性好。碱水解PET/SF复合纤维之后,纤维表面出现大量孔隙,提高了纤维的比表面积。

在PET中加入高孔隙率物质或使其具有高孔隙率,可以提高PET的保温隔热性能。本文将 $\text{SiO}_2$ 气凝胶和气相 $\text{SiO}_2$ 加入PET切粒中,加入四氯化碳和硅烷偶联剂KH570,使用双螺杆挤出机对混合切粒进行熔融纺丝,得到PET/SA/FS复合纤维。然后将PET/SA/FS复合纤维在NaOH溶液中处理不同时间,得到多孔PET/SA/FS复合纤维,并分别对多孔纤维的表面形态、结晶度、热力学和物理性能进行表征分析。

## 1 实验部分

### 1.1 原料与设备

原料: $\text{SiO}_2$ 气凝胶,天津郎升高新材料科技有限公司;气相 $\text{SiO}_2$ ,上海阿拉丁生化科技股份有限公司;四氯化碳,天津市光复科技发展有限公司;硅烷偶联剂

KH570,上海源叶生物科技有限公司;NaOH,天津市风船化学试剂科技有限公司;正十四烷,天津市光复精细化工研究所;间苯二甲酰肼(IPD),上海毕得医药科技有限公司;PET切粒,浙江古纤道绿色纤维有限公司。

设备:HTGD-16型双螺杆挤出机,广州市哈尔技术有限公司;牵伸辊组系统,常州市灵纤纺织机械有限公司;电热恒温水浴锅,北京市永光明医疗仪器有限公司;LLY-06AD型电子单复合纤维强力仪,莱州市电子仪器有限公司;SU-3500型扫描电子显微镜,日本Hitachi公司;DSC204F1型差示扫描量热仪、STA449F3型热重分析仪,德国NETZSCH公司;D8 DISCOVER型X-射线衍射仪,德国Bruker公司;DR915W型远红外辐射温升测试仪,温州大荣纺织仪器有限公司;Hot Disk导热系数仪,瑞典Hot Disk公司。

### 1.2 复合纤维制备

将PET切粒在130℃的条件下真空干燥12h,然后将 $\text{SiO}_2$ 气凝胶和气相 $\text{SiO}_2$ 加入PET切粒中( $\text{SiO}_2$ 气凝胶质量为PET切粒的0.6%,气相 $\text{SiO}_2$ 质量为PET切粒的2%),然后依次加入硅烷偶联剂KH570和IPD(其中KH570的加入质量为 $\text{SiO}_2$ 气凝胶和气相 $\text{SiO}_2$ 的50%,IPD的加入质量为 $\text{SiO}_2$ 气凝胶和气相 $\text{SiO}_2$ 的5%)。按照每1g $\text{SiO}_2$ 气凝胶和气相 $\text{SiO}_2$ 添加25mL四氯化碳的比例进行添加,添加后充分混合均匀。将PET混合切粒加入到双螺杆挤出机料筒中,经双螺杆挤出机进行熔融共混挤出,进料机转速为0.3r/min,螺杆转速为30r/min,各区温度分别设定为245、275、280、280、280℃,模头温度设定为295℃。纺丝时,在尾端使用滚轴进行收集,收集辊转速400r/min。

将纤维在热辊上进行热牵伸,牵伸组1速率为2m/min,牵伸组2速率为10m/min,最终牵伸倍数为5倍,得到PET/SA/FS复合纤维。

### 1.3 碱处理

碱处理的流程如图1所示。

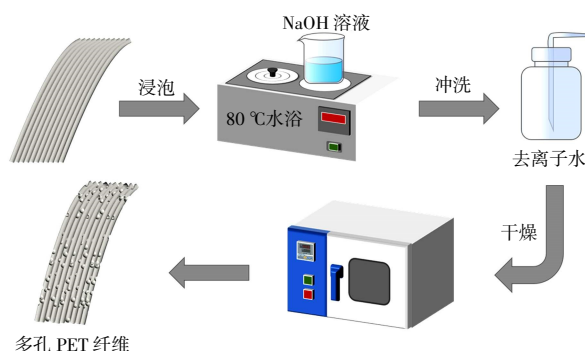


图1 PET/SA/FS复合纤维的碱处理流程

Fig.1 Alkali treatment process of PET/SA/FS composite fiber

将 NaOH : H<sub>2</sub>O 按照质量比为 1 : 19 的比例制备质量分数 5% 的 NaOH 溶液, 按照质量比 1 : 9 的比例制备质量分数 10% 的 NaOH 溶液。将 PET/SA/FS 复合纤维浸入 80 °C 的 NaOH 溶液中进行碱处理, 处理时间分别为 30、60、90、120 min, 所得到的多孔 PET/SA/FS 复合纤维分别命名为 PET/SA/FS-30、PET/SA/FS-60、PET/SA/FS-90、PET/SA/FS-120。

## 1.4 性能测试与表征

### 1.4.1 场发射电子扫描显微镜(SEM)测试

采用 SU-3500 型场发射扫描电子显微镜观察复合纤维尺寸、形貌以及 SiO<sub>2</sub> 气凝胶和气相 SiO<sub>2</sub> 在复合纤维内的分散状态。

### 1.4.2 差示扫描量热(DSC)测试

采用 204 F1 型差示扫描量热仪, 对每种复合纤维 5~10 mg 试样的热性能和熔融结晶特性进行了测试。温度从 25 °C 以 10 °C/min 的速率增加到 285 °C, 保温 2 min 以消除热历史。随后, 将试样以 10 °C/min 的降温速率在 N<sub>2</sub> 气氛中冷却到室温。复合纤维结晶度通过式 (1) 计算:

$$X_{\text{CD}} = \frac{\Delta H_{\text{m}}}{\Delta H_{\text{m}}^0 \cdot \alpha} \quad (1)$$

式中:  $X_{\text{CD}}$  和  $\Delta H_{\text{m}}$  分别为纳米复合纤维的结晶度和熔融热焓;  $\Delta H_{\text{m}}^0$  代表 100% 结晶 PET 的理想熔融热焓, 为 140 J/g;  $\alpha$  为 PET 在试样中的质量分数。

### 1.4.3 X 射线衍射(XRD)测试

采用 D8 DISCOVER 型 X 射线衍射仪对气相 SiO<sub>2</sub> 和纳米复合纤维进行 XRD 测试表征。测试条件: Cu K $\alpha$ 1 辐射源( $\lambda = 0.154\ 06\ \text{nm}$ ), 衍射角( $2\theta$ )为 5°~45°, 扫描速率为 8 °/min, 电压为 40 kV, 电流为 150 mA, 室温下测试。晶粒尺寸按式(2)谢乐公式进行计算:

$$L_{(hkl)} = \frac{k\lambda}{W_{\text{FWHM}} \cos \theta} \quad (2)$$

式中:  $L_{(hkl)}$  为垂直于晶面( $hkl$ )方向上的晶粒尺寸;  $k$  为衍射峰的结构因子 (0.89);  $\lambda$  为衍射波长;  $W_{\text{FWHM}}$  为衍射峰的半高宽;  $\theta$  为衍射半角。

### 1.4.4 热重分析(TGA)测试

采用热重分析仪对纳米复合纤维的热稳定性进行测试分析, 测试范围为室温至 800 °C, 升温速率为 10 °C/min, 氮气氛围。

### 1.4.5 复合纤维强度测试

使用 LLY-06AD 型电子单复合纤维强度测试仪对纳米复合纤维的物理力学性能进行了测试, 该仪器的夹具间距为 10 mm, 拉伸速率为 10 mm/min。测试环境温度和湿度分别为 (25±3) °C 及 (60±10)%。重复测

量 10 组数据, 取平均值。

### 1.4.6 复合纤维远红外性能测试

使用远红外发射仪, 参照 GB/T 30127-2013《纺织品 远红外性能的检测和评价》对 PET/SA/FS 复合纤维的远红外性能进行了测试。测试环境和湿度分别为 (20±2) °C 及 (65±4)%。

### 1.4.7 复合纤维导热性能测试

使用热导率仪对复合纤维的导热性能进行了测试, 测试时使用夹具将复合纤维固定住, 将探头放进复合纤维中, 重复测量 10 组数据取平均值。

## 1.5 纤维碱处理后质量损失率的测定

将 PET/SA/FS 复合纤维在质量分数 10% 的 NaOH 溶液中, 80 °C 的恒温水浴下进行碱处理。处理不同时间后用蒸馏水冲洗, 直到纤维处于中性状态。纤维的质量损失率( $R_{\text{WL}}$ )计算如下<sup>[24]</sup>:

$$R_{\text{WL}} = [(W_0 - W_1)/W_0] \times 100\% \quad (3)$$

式中:  $W_0$  和  $W_1$  分别为水解之前和水解之后的纤维质量。

## 1.6 纤维碱处理后吸油率的测定

吸油材料具有一定的孔隙, 将制备好的试样放置在容器中吸收油液。吸油倍率是评价试样吸油性能的重要指标。吸油倍率( $R_{\text{SC}}$ )用质量比表示<sup>[26]</sup>, 计算公式为:

$$R_{\text{SC}} = (m_2 - m_1)/m_1 \quad (4)$$

式中:  $R_{\text{SC}}$  为材料的吸油倍率( $\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ );  $m_1$  为试样吸油前的质量( $\text{g}$ );  $m_2$  为试样吸油后的质量( $\text{g}$ )。

## 2 实验结果和讨论

### 2.1 PET/SA/FS 复合纤维的 SEM 照片

经不同碱溶液处理不同时间的 PET/SA/FS 复合纤维的 SEM 如图 2 所示。

在进行碱处理时, 溶液中—OH 攻击 PET/SA/FS 复合纤维的表面, 会导致聚合物链断裂, 并且能够与 PET/SA/FS 复合纤维中的气相 SiO<sub>2</sub> 反应, 对纤维表面造成侵蚀。在图 2 中可以看出, 碱处理对 PET 纤维的整个表面造成了侵蚀, 5% 的 NaOH 溶液处理 120 min, 纤维表面出现少量的微小孔洞。在 10% 的 NaOH 溶液中处理 60 min, 即可得到与 5% 的 NaOH 溶液处理 120 min 的复合纤维数量相近的孔洞, 随着碱处理时间的延长, PET/SA/FS 复合纤维表面的孔洞增多。在 10% 的 NaOH 溶液中处理 120 min 时, PET/SA/FS 复合纤维表面的孔洞最多, 并且在碱处理时对 PET 的结构进行了刻蚀, 导致纤维表面大孔径产生。由于质量分数 10% 的 NaOH 溶液对 PET/SA/FS 复合纤维刻蚀的孔洞最多, 所以对其进行了后续表征。

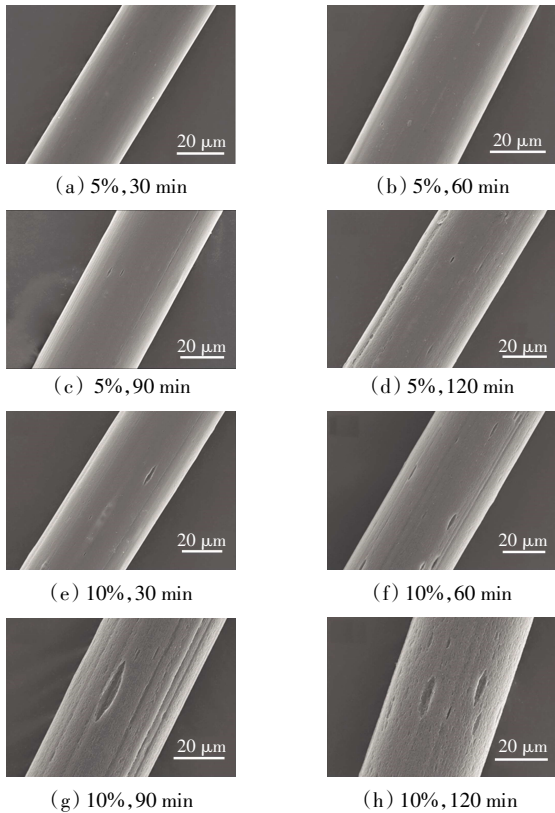
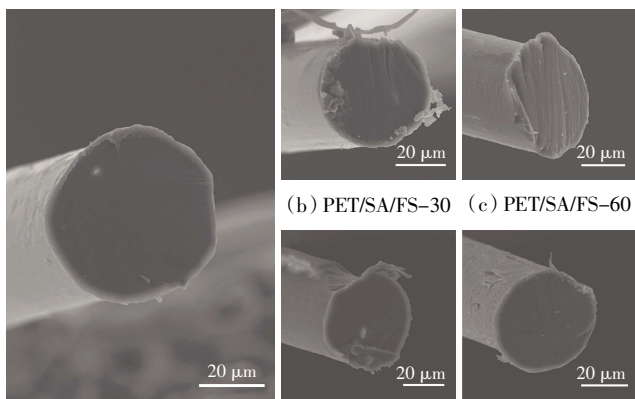


图 2 不同浓度 NaOH 溶液处理不同时间的 PET/SA/FS 复合纤维 SEM

Fig.2 SEM images of PET/SA/FS composite fibers treated with different concentrations of NaOH solutions for different times

图 3 为碱处理不同时间的多孔纤维的截面 SEM图。



(a) PET/SA/FS (b) PET/SA/FS-30 (c) PET/SA/FS-60 (d) PET/SA/FS-90 (e) PET/SA/FS-120

图 3 质量分数为 10%的 NaOH 溶液处理不同时间的纤维截面 SEM

Fig.3 SEM images of fiber cross-sections treated with 10% NaOH solution for different times

由图 3 可以发现,多孔纤维的截面并没有太多的孔,说明碱处理只对纤维的表面有较大影响,并未对纤维的内部结构造成影响。

## 2.2 PET/SA/FS 复合纤维的力学性能分析

图 4 所示为 PET/SA/FS 复合纤维的力学性能。从图 4 中可以看出,随着碱处理时间的延长,PET/SA/FS 复合纤维的力学性能逐渐下降,单丝的断裂强度从 3.18 cN/dtex 降低到 2.40 cN/dtex。结合图 2 和图 3 可以得知,虽然碱处理并未对纤维的内部结构造成影响,但对 PET/SA/FS 复合纤维表面的刻蚀影响了纤维的力学性能,使纤维的断裂强度降低。

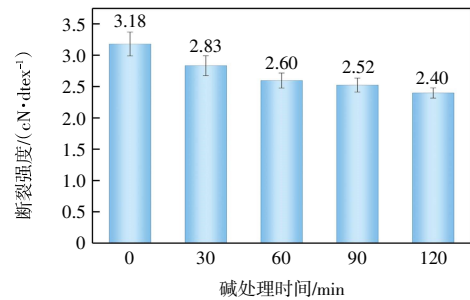


图 4 质量分数为 10%的 NaOH 溶液处理 PET/SA/FS 复合纤维不同时间的断裂强度

Fig.4 Breaking strength of PET/SA/FS composite fibers treated with 10% NaOH solution for different times

## 2.3 PET/SA/FS 复合纤维碱处理质量损失分析

图 5 为 PET/SA/FS 复合纤维碱处理质量损失。

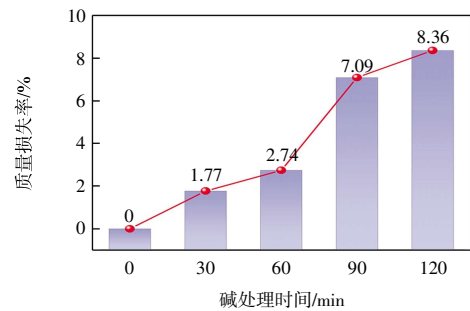


图 5 质量分数为 10%的 NaOH 溶液处理 PET/SA/FS 复合纤维不同时间的质量损失率

Fig.5 Weight loss of PET/SA/FS composite fibers treated with 10% NaOH solution for different times

由图 5 可见,随着碱处理时间的延长,PET/SA/FS 复合纤维的失重逐渐增大,在 30~60 min 期间质量损失速率最慢,PET/SA/FS 复合纤维的失重率从 1.77%提高到 2.74%。在碱处理 60~90 min 时质量损失速率最大,PET/SA/FS 复合纤维的质量损失率从 2.74%提高到 7.09%,说明此阶段不只有气相 SiO<sub>2</sub> 被碱水解,还对 PET 的结构造成了刻蚀。碱处理 120 min 后质量损失率为 8.36%。

## 2.4 PET/SA/FS 复合纤维的吸油性能分析

以正十四烷做油液,图 6 所示为质量分数 10%的

NaOH 溶液处理 PET/SA/FS 复合纤维不同时间的吸油倍率。

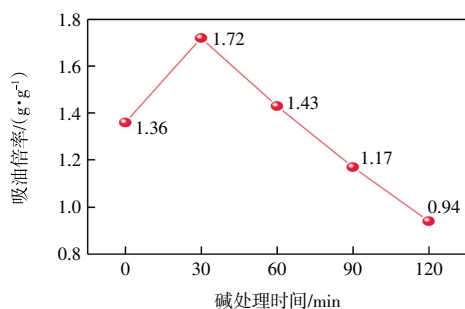


图 6 质量分数为 10% 的 NaOH 溶液处理 PET/SA/FS 复合纤维不同时间的吸油倍率

Fig.6 Oil absorption rate of PET/SA/FS composite fibers treated with 10% NaOH solution for different times

从图 6 中可以看出, 经过碱处理 30 min 后, PET/SA/FS 复合纤维的吸油倍率达到最高, 随后又开始下降。经过碱处理 120 min 后, 吸油倍率降到最低, 说明纤维表面孔隙变大会导致油液难以在纤维表面存留。

## 2.5 PET/SA/FS 复合纤维 DSC 分析

图 7 所示为 PET/SA/FS 复合纤维在不同碱处理时间下的熔融和结晶曲线。由图 7 可见, PET/SA/FS 复合纤维表面的气相 SiO<sub>2</sub> 被碱处理之后, 熔融峰温度和结晶峰温度都略有升高。表 1 为复合纤维的 DSC 数据。

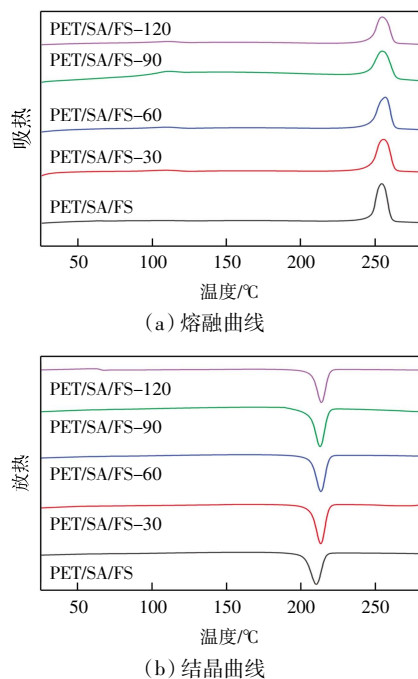


图 7 质量分数为 10% 的 NaOH 溶液处理 PET/SA/FS 复合纤维不同时间的熔融和冷却结晶曲线

Fig.7 Melting and cooling crystallization curves of PET/SA/FS composite fibers treated with 10% NaOH solution for different times

表 1 质量分数 10% 的 NaOH 溶液处理 PET/SA/FS 复合纤维不同时间的 DSC 数据

Tab.1 DSC data of PET/SA/FS composite fibers treated with 10% NaOH solution for different times

样品	$\Delta H_m/(J \cdot g^{-1})$	$T_m/^\circ C$	$T_c/^\circ C$	$X_{cr}/\%$
PET/SA/FS	47.6	254.7	210.5	34.0
PET/SA/FS-30	49.0	255.9	213.5	35.0
PET/SA/FS-60	46.2	257.1	213.5	33.0
PET/SA/FS-90	43.5	255.1	213.0	31.1
PET/SA/FS-120	41.0	254.9	214.0	29.3

注:  $H_m$  为复合纤维的熔融热焓;  $T_m$  为复合纤维的吸热峰温度;  $T_c$  为复合纤维的放热峰温度;  $X_{cr}$  为复合纤维的结晶度。

由表 1 可以发现, 相比于纯 PET 纤维, 纤维的结晶度有所增加, 无机纳米离子的加入促进了纤维结晶, 并且提高了纤维的热稳定性。Xia 等<sup>[27]</sup>在对碱处理灯心草纤维的研究过程中发现, 经过不同浓度的 NaOH 溶液处理之后, 灯心草纤维的结晶度先升高后降低。从表 1 中可以看出, 碱处理 30 min 以后, PET/SA/FS 复合纤维的结晶度先增加到 35.0%, 未进行碱处理的纤维的结晶度则是 34.0%, 这是因为在 30 min 的时间里, 从纤维中去除了部分无定型半纤维素、蜡和非晶成分, 导致复合纤维的结晶度增大<sup>[27]</sup>。碱处理 30 min 以后, 结晶度持续减小, 这是因为在水解气相 SiO<sub>2</sub> 的同时, PET/SA/FS 复合纤维中大的结晶也被水解, 导致结晶度下降。

## 2.6 PET/SA/FS 复合纤维 XRD 分析

PET/SA/FS 复合纤维的 XRD 谱图如图 8 所示。由图 8 可见, 除了在 17.5°、22.5°、26.0°处发现 PET 的特征峰外, 还在 29.0°处发现了 SiO<sub>2</sub> 气凝胶的特征峰; 气相 SiO<sub>2</sub> 在 25.1°和 29.1°处也出现了小的特征峰。

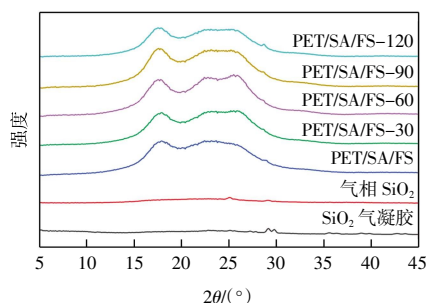


图 8 SiO<sub>2</sub> 气凝胶、气相 SiO<sub>2</sub> 和 10% 的 NaOH 溶液处理 PET/SA/FS 复合纤维不同时间的 XRD 谱图

Fig.8 XRD spectra of SiO<sub>2</sub> aerogel, fumed SiO<sub>2</sub> and PET/SA/FS composite fibers treated with 10% NaOH solution for different times

表 2 所示为质量分数为 10% 的 NaOH 溶液处理 PET/SA/FS 复合纤维不同时间的 XRD 数据。从表 2 中

可以得知,  $\text{SiO}_2$  气凝胶和气相  $\text{SiO}_2$  的加入抑制了纤维的结晶, 从而使得 PET/SA/FS 复合纤维在 (110) 和 (100) 处的晶粒尺寸一直增大。在 PET/SA/FS 混合体系中, PET 的结晶主要受到两方面的影响: 一方面是  $\text{SiO}_2$  气凝胶和气相  $\text{SiO}_2$  的异相成核促进 PET 结晶; 另一方面是  $\text{SiO}_2$  气凝胶和气相  $\text{SiO}_2$  的存在对纤维晶区的有序性造成影响, 抑制了 PET 的结晶。经过碱处理之后, 在加热状态下纤维内部晶区发生重排, 导致晶粒尺寸增大。但随着碱处理时间的增长, 导致晶粒被破坏, 使晶粒尺寸又逐渐减小。

表 2 质量分数为 10% 的 NaOH 溶液处理 PET/SA/FS 复合纤维不同时间的 XRD 数据

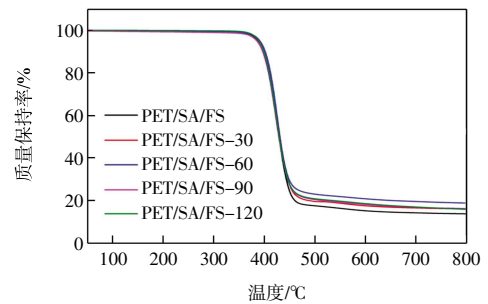
Tab.2 XRD data of PET/SA/FS composite fibers treated with 10% NaOH solution for different times

样品	(hkl)	$2\theta/(\circ)$	$W_{\text{FWHM}}/(\circ)$	$L_{(hkl)}/\text{nm}$
PET/SA/FS	(010)	17.8	3.9	2.0
	(-110)	22.6	5.1	1.6
	(100)	26.2	4.8	1.7
PET/SA/FS-30	(010)	17.8	3.6	2.2
	(-110)	22.7	4.4	1.8
	(100)	26.2	4.2	2.0
PET/SA/FS-60	(010)	17.5	3.5	2.3
	(-110)	22.5	4.0	2.0
	(100)	25.9	3.9	2.1
PET/SA/FS-90	(010)	17.6	3.2	2.5
	(-110)	22.4	4.6	1.8
	(100)	25.8	4.5	1.8
PET/SA/FS-120	(010)	17.6	3.3	2.4
	(-110)	22.4	4.7	1.7
	(100)	25.8	4.5	1.8

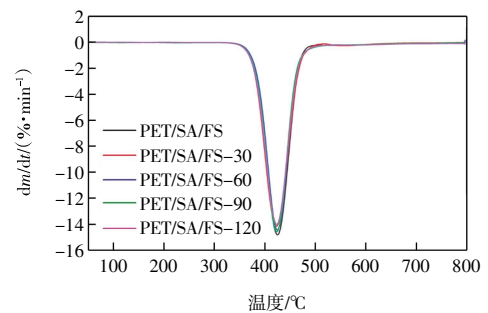
注:  $hkl$  为晶面指数;  $\theta$  为衍射半角;  $W_{\text{FWHM}}$  为衍射峰的半高宽;  $L_{(hkl)}$  为垂直于晶面 ( $hkl$ ) 方向上的晶粒尺寸。

## 2.7 PET/SA/FS 复合纤维的 TGA 分析

通过 TGA 测试了碱处理的 PET/SA/FS 复合纤维的热稳定性。图 9 所示为 PET/SA/FS 复合纤维的 TGA 和 DTG 曲线。由图 9 可以看出, 在室温至 150  $^{\circ}\text{C}$  之间观察到轻微的失重, 这是因为 PET/SA/FS 复合纤维的水分蒸发。PET/SA/FS 复合纤维的第一阶段失重发生在 360~500  $^{\circ}\text{C}$ , 这一阶段失重主要是因为 PET 纤维的热分解。PET/SA/FS 复合纤维第二阶段的失重在 500~800  $^{\circ}\text{C}$ , 这一阶段主要是因为  $\text{SiO}_2$  气凝胶和气相  $\text{SiO}_2$  的热分解。800  $^{\circ}\text{C}$  时, 未经碱处理的 PET/SA/FS 复合纤维的质量保持率为 13.9%, 经碱处理 30、60、90、120 min 的复合纤维的质量保持率分别为 PET/SA/FS-30 的 16.2%、19.0%、16.3%、16.0%。



(a) TGA 曲线



(b) DTG 曲线

图 9 质量分数为 10% 的 NaOH 溶液处理 PET/SA/FS 复合纤维不同时间的 TGA 和 DTG 曲线

Fig.9 TGA and DTG curves of PET/SA/FS composite fibers treated with 10% NaOH solution for different times

由图 9 还可以看出, 未经处理的纤维失重最多, 热稳定性最差。这是因为无定型半纤维素、蜡和非晶成分在碱处理过程中被去除, 提高了纤维的热稳定性。热稳定性与其界面相容性相关, 相容性越好, 热稳定性越高<sup>[28]</sup>。杨君乾等<sup>[29]</sup>将复合材料经质量分数为 0~7% 的 NaOH 溶液处理之后, 其残余质量先增大后减小, 表明热稳定性先升高后降低, 经质量分数为 3% 的 NaOH 处理后的复合材料热解后的热稳定性最高。从图 9 中可以看出, 碱处理 60 min 时, 残余质量达到最大, 说明其相容性最好, 纤维内部规整度达到最优, 热稳定性达到最高。碱处理 90 min 和 120 min 后, 对复合纤维中大的晶体造成了影响, 导致其热稳定性变差, 但二者均比未碱处理的要好。

## 2.8 PET/SA/FS 复合纤维的远红外性能分析

图 10 所示为 PET/SA/FS 复合纤维的远红外性能。红外隐身的主要工作就是降低目标的红外辐射强度, 以缩小其与背景之间的能量差。远红外发射率越小表明产品的隐身性能越好, 发射率最低可低至 0.73。远红外温差越大表明纺织品的蓄热性能越好。采用主波长为 5~14  $\mu\text{m}$ 、辐射功率为 150 W、直径为 60~80 mm 的面辐射源作为红外辐射源辐照被测织物, 待测试样品稳定后 (~15 min), 记录样品的远红外发射率。远红外的

国标是温差  $\geq 1.4\text{ }^{\circ}\text{C}$ , 由图 10 可见, 本文所制备的复合纤维的温差均高于此温度, 未经碱处理的温差为  $2.3\text{ }^{\circ}\text{C}$ , 经碱处理后纤维的温差最高达到了  $3.4\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。这说明气凝胶的加入大大提升了纤维的保温效果。经过  $120\text{ min}$  的碱处理之后, 纤维表面的孔隙变大, 导致纤维蓄热能力降低, 其相对应的温升值减小。

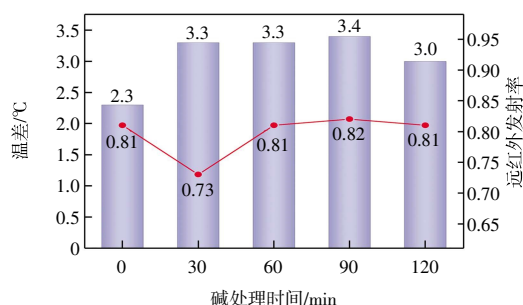


图 10 质量分数为 10% 的 NaOH 溶液处理 PET/SA/FS 复合纤维不同时间的远红外性能

Fig.10 Far infrared properties of PET/SA/FS composite fibers treated with 10% NaOH solution for different times

## 2.9 PET/SA/FS 复合纤维的导热性能分析

图 11 为碱处理不同时间的 PET/SA/FS 复合纤维的导热性能。

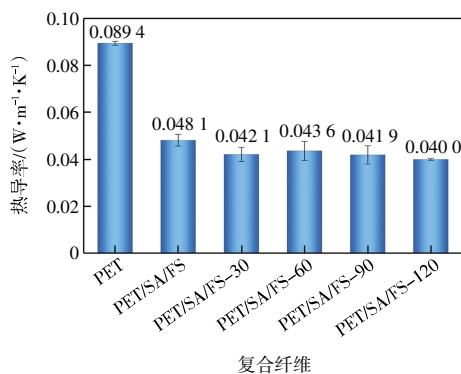


图 11 纯 PET 和质量分数为 10% 的 NaOH 溶液处理 PET/SA/FS 复合纤维不同时间的导热性能

Fig.11 Thermal conductivity of pure PET and PET/SA/FS composite fibers treated with 10% NaOH solution for different times

由图 11 可见, 加入 SiO<sub>2</sub> 气凝胶和气相 SiO<sub>2</sub> 后, PET/SA/FS 复合纤维的热导率有明显的降低, 从纯 PET 纤维的  $0.0894\text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$  降低到 PET/SA/FS 复合纤维的  $0.0481\text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 。在 PET/SA/FS 复合纤维经过 NaOH 溶液浸泡之后, PET/SA/FS 复合纤维的热导率再次降低, 最低降低到  $0.0400\text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 。这是因为 NaOH 将 PET/SA/FS 复合纤维表面的气相 SiO<sub>2</sub> 刻蚀掉, 在复合纤维表面制造了很多孔隙, 这些孔隙的存在降低了复合纤维的导热性能。

## 3 结论

本文以四氯化碳为分散介质, 将 SiO<sub>2</sub> 气凝胶和气相 SiO<sub>2</sub> 与 PET 切粒共混, 通过机械搅拌让其分散更加均匀, 然后通过熔融纺丝来制备 PET/SA/FS 复合纤维, 将制备的 PET/SA/FS 复合纤维在热辊上进行牵伸, 然后用 NaOH 溶液对其进行碱处理, 探究了碱处理不同时间对 PET/SA/FS 复合纤维的影响。得出结论如下:

(1) 随着碱溶液浓度的提高以及碱处理时间的增长, 纤维表面的孔洞增多, 在 10% 的 NaOH 溶液中处理  $120\text{ min}$  时, 纤维表面的孔洞最多; 经碱处理后形成的孔主要集中在复合纤维的表面, 断面则相对光滑, 说明碱处理只对纤维的表面有较大影响, 并未对纤维的整体结构造成破坏。

(2) 加入气相 SiO<sub>2</sub> 之后, PET/SA/FS 复合纤维的力学性能变差, 经过碱处理之后, 对纤维表面孔洞的刻蚀影响了纤维的断裂强度, 从  $3.18\text{ cN}/\text{dtex}$  降低到  $2.40\text{ cN}/\text{dtex}$ 。

(3) 碱处理  $60\text{ min}$  之后, PET/SA/FS 复合纤维的质量损失速率增大, 从  $2.74\%$  提高到  $7.09\%$ 。

(4) 碱处理  $30\text{ min}$  之后, PET/SA/FS 复合纤维的吸油倍率最高, 达到  $1.72\text{ g/g}$ , PET/SA/FS 复合纤维的结晶度从  $34.0\%$  提高到  $35.0\%$ 。

(5) 远红外温差越大表明纺织品的蓄热性能越好。未经碱处理的 PET/SA/FS 复合纤维温差为  $2.3\text{ }^{\circ}\text{C}$ , 经碱处理后纤维的温差最高为  $3.4\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

(6) 随着碱处理时间的延长, PET/SA/FS 复合纤维的热导率逐渐降低, 在质量分数为 10% 的 NaOH 溶液中处理  $120\text{ min}$  后, 热导率降低至  $0.0400\text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ , 这大大提升了纤维的保温效果。

总体来看, 碱处理  $30\text{ min}$ , 对纤维的综合性能提升较好, 纤维在有一定的断裂强度 ( $2.83\text{ cN}/\text{dtex}$ ) 的情况下, 其远红外发射率最低 ( $0.73$ ), 并且其吸油倍率为  $1.72\text{ g/g}$ , 热导率为  $0.0421\text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ , 有较好的保温隔热效果。

## 参考文献:

- [1] SARIOĞLU E, NOHUT S, VURUŞKAN D, et al. Production and characterization of recycled polyester (r-PET) blend vortex and ring spun yarns[J]. The Journal of the Textile Institute, 2020, 111(12): 1705–1712.
- [2] HÜSING N, SCHUBERT U. Aerogels—airy materials: Chemistry, structure, and properties[J]. Angewandte Chemie International Edition, 1998, 37(1/2): 22–45.
- [3] RAO A V, KULKARNI M M, PAJONK G M, et al. Synthesis

- and characterization of hydrophobic silica aerogels using trimethylsiloxane as a co-precursor[J]. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 2003, 27(2): 103-109.
- [4] WU D Y, WANG S S, WU C S. Textile fabrics containing recycled poly(ethylene terephthalate), oyster shells, and silica aerogels with superior heat insulation, water resistance, and antibacterial properties[J]. *ACS Applied Polymer Materials*, 2021, 3(6): 3175-3184.
- [5] MAZROUEI-SEBDANI Z, KHODDAMI A, HADADZADEH H, et al. Synthesis and performance evaluation of the aerogel-filled PET nanofiber assemblies prepared by electro-spinning[J]. *RSC Advances*, 2015, 5(17): 12830-12842.
- [6] RASHAD A M, SELEEM H E D H, SHAHEEN A F. Effect of silica fume and slag on compressive strength and abrasion resistance of HVFA concrete[J]. *International Journal of Concrete Structures and Materials*, 2014, 8(1): 69-81.
- [7] KHATER H M. Effect of silica fume on the characterization of the geopolymer materials[J]. *International Journal of Advanced Structural Engineering*, 2013, 5(1): 12.
- [8] SHIBATA H, OGURA T, NISHIO K, et al. Fabrication and pore size control of large-pore mesoporous silica particles through a solvent evaporation process[J]. *Silicon*, 2011, 3(3): 139-143.
- [9] VASSILIOU A A, BIKIARIS D, EL MABROUK K, et al. Effect of evolved interactions in poly(butylene succinate)/fumed silica biodegradable *in situ* prepared nanocomposites on molecular weight, material properties, and biodegradability[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2011, 119(4): 2010-2024.
- [10] YE L, WU Q H, QU B J. Synergistic effects of fumed silica on intumescent flame-retardant polypropylene[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2010, 115(6): 3508-3515.
- [11] DORIGATO A, PEGORETTI A, FAMBRI L, et al. Cycloolefin copolymer/fumed silica nanocomposites[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2011, 119(6): 3393-3402.
- [12] MOUSAZADEGAN F, SAHARKHIZ S, MAROUFI M. Weight reduction of microfibre polyester fabric and the effect on its physical and mechanical properties[J]. *Journal of the Textile Institute*, 2010, 101(8): 716-728.
- [13] 曹机良, 孟春丽, 曹毅, 等. 咪唑类离子液体对涤纶的碱减量加工[J]. *丝绸*, 2017, 54(12): 21-25.  
CAO J L, MENG C L, CAO Y, et al. Alkali deweighing processing of polyester fiber with imidazole ionic liquid[J]. *Journal of Silk*, 2017, 54(12): 21-25 (in Chinese).
- [14] 曹机良, 孟春丽, 曹毅, 等. 烷基咪唑类双子型离子液体对涤纶织物的碱减量处理[J]. *纺织学报*, 2018, 39(1): 79-83.  
CAO J L, MENG C L, CAO Y, et al. Alkali deweighing of polyester fabrics using alkyl imidazolium Gemini ionic liquid[J]. *Journal of Textile Research*, 2018, 39(1): 79-83 (in Chinese).
- [15] DONG Z Q, CHEN G Q. Alkaline hydrolysis of polyester in the presence of ionic liquids[J]. *Advanced Materials Research*, 2012, 441: 661-665.
- [16] MUSALE R M, SHUKLA S R. Weight reduction of polyester fabric using sodium hydroxide solutions with additives cetyltrimethylammonium bromide and [BMIM]Cl[J]. *The Journal of the Textile Institute*, 2017, 108(4): 467-471.
- [17] SOLBRIG C M, OBENDORF S K. Alkaline hydrolysis of titanium dioxide delustered poly(ethylene terephthalate) yarns 1[J]. *Textile Research Journal*, 1991, 61(3): 177-181.
- [18] XIE T X, ZHOU C G, FENG S Y, et al. Study of poly(methyl methacrylate-maleic anhydride)/silica hybrid materials [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2000, 75(3): 379-383.
- [19] WEI Z H, GU Z Y. A study of one-bath alkali-amine hydrolysis and silk-fibroin finishing of polyester microfiber crepe fabric[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2001, 81(6): 1467-1473.
- [20] NIU S H, WAKIDA T, UEDA M. Effect of heat-setting temperature on the hydrazine treatment of poly(ethylene terephthalate) partially oriented yarn[J]. *Textile Research Journal*, 1992, 62(10): 575-579.
- [21] GUAN G H, LI C C, ZHANG D. Spinning and properties of poly(ethylene terephthalate)/organomontmorillonite nanocomposite fibers[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2005, 95(6): 1443-1447.
- [22] XIAO W Z, YU H M, HAN K Q, et al. Study on PET fiber modified by nanomaterials: Improvement of dimensional thermal stability of PET fiber by forming PET/MMT nanocomposites[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2005, 96(6): 2247-2252.
- [23] DAVIES M, AMIRBAYAT J. The effect of weight reduction on the performance of a polyester-fibre satin: Bending, shear, drape, and drop[J]. *The Journal of the Textile Institute*, 1994, 85(3): 376-382.
- [24] YANG Y Z, GU H C. Superfine structure, physical properties, and dyeability of alkaline hydrolyzed poly(ethylene terephthalate)/silica nanocomposite fibers prepared by *in situ* polymerization[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2006, 102(4): 3691-3697.
- [25] JITJAICHAM M, KUSUKTHAM B. Spinning of poly(ethylene terephthalate) fiber composites incorporated with fumed silica[J]. *Silicon*, 2018, 10(2): 575-583.
- [26] 林海, 王泽甲, 汪涵, 等. 天然生物质材料吸油性能研究[J]. *功能材料*, 2012, 43(17): 2412-2415.  
LIN H, WANG Z J, WANG H, et al. The study of oil absorption of natural biomass materials[J]. *Journal of Functional Materials*, 2012, 43(17): 2412-2415 (in Chinese).

- of intrinsic microporosity as water transport nanochannels of highly permeable thin-film nanocomposite membranes used for antibiotic desalination[J]. *Journal of Membrane Science*, 2019, 592: 117375.
- [24] YANG S M, WANG J Q, WANG Y, et al. Interfacial polymerized polyamide nanofiltration membrane by demulsification of hexane-in-water droplets through hydrophobic PTFE membrane: Membrane performance and formation mechanism[J]. *Separation and Purification Technology*, 2021, 275: 119227.
- [25] XIA D W, ZHANG M X, TONG C C, et al. In-situ incorporating zwitterionic nanocellulose into polyamide nanofiltration membrane towards excellent perm-selectivity and antifouling performances[J]. *Desalination*, 2022, 521: 115397.
- [26] YANG Z, LI L T, JIANG C, et al. Tailored thin film nanocomposite membrane incorporated with Noria for simultaneously overcoming the permeability-selectivity trade-off and the membrane fouling in nanofiltration process[J]. *Journal of Membrane Science*, 2021, 640: 119863.
- [27] CHEN Y H, SUN H X, ZHANG H B, et al. Fabrication of high performance nanofiltration membranes based on the interfacial polymerization regulated by the incorporation of dextran nanoparticles[J]. *Desalination*, 2021, 519: 115308.
- [28] LIU C C, ZUO X T, WU Q Y, et al. Novel highly stable guanazole-incorporated ultrathin loose nanofiltration membrane with superior permeability for water desalination and purification[J]. *Desalination*, 2021, 520: 115335.
- [29] XIA M J, ZHANG W T, XU Y C, et al. Polyamide membranes with a ZIF-8@Tannic acid core-shell nanoparticles interlayer to enhance nanofiltration performance[J]. *Desalination*, 2022, 541: 116042.

#### 本文引文格式:

王晓磊,余姜涛,王齐,等. 两性离子中间层调控的纳滤膜制备及其脱盐性能[J]. *天津工业大学学报*, 2024, 43(5): 16-23.

WANG X L, YU J T, WANG Q, et al. Preparation and desalination of nanofiltration membrane regulated by zwitterionic interlayer[J]. *Journal of Tiangong University*, 2024, 43(5): 16-23 (in Chinese).

(上接第 15 页)

- [27] XIA L J, ZHANG C H, WANG A M, et al. Morphologies and properties of *Juncus effusus* fiber after alkali treatment[J]. *Cellulose*, 2020, 27(4): 1909-1920.
- [28] 刘芹,程建雯,王亚琴,等. 改性小麦秸秆粉/聚丙烯复合材料的性能研究[J]. *高分子通报*, 2021(7): 58-64.
- LIU Q, CHENG J W, WANG Y Q, et al. Properties of modified wheat straw powder/polypropylene composites[J]. *Polymer Bulletin*, 2021(7): 58-64 (in Chinese).
- [29] 杨君乾,张克平,陈东胜,等. 碱处理核桃壳粉/PVC 复合材料制备与性能[J]. *塑料*, 2023, 52(1): 38-43, 82.
- YANG J Q, ZHANG K P, CHEN D S, et al. Preparation and properties of alkali treated walnut shell/PVC composite [J]. *Plastics*, 2023, 52(1): 38-43, 82 (in Chinese).

#### 本文引文格式:

韩娜,陈永昌,沙乾坤,等. PET 复合纤维的制备及其隔热性能[J]. *天津工业大学学报*, 2024, 43(5): 8-15, 23.

HAN N, CHEN Y C, SHA Q K, et al. Preparation and thermal insulation performance of PET composite fibers[J]. *Journal of Tiangong University*, 2024, 43(5): 8-15, 23 (in Chinese).