

聚酯抗菌纤维和超细聚酯抗菌纤维研究进展

高飞宇¹, 刘婉君¹, 贾克磊², 陈丽萍^{1*}, 张奥婷¹, 陈佳月³, 张北波^{3*}

¹武汉纺织大学材料科学与工程学院, 湖北 武汉

²济源市国泰微粉科技有限公司, 河南 济源

³四川省丝绸科学研究院有限公司, 四川 成都

收稿日期: 2024年1月19日; 录用日期: 2024年3月22日; 发布日期: 2024年3月31日

摘要

本文介绍了抗菌剂的主要品种和抗菌机理, 对比分析了不同抗菌剂的特点, 重点总结了国内外聚酯抗菌纤维的技术进展, 包括聚酯抗菌纤维的制备技术和抗菌体系的研究进展。此外, 还介绍了超细聚酯抗菌纤维的特点和应用, 以及其制备工艺和技术发展情况。

关键词

抗菌纤维, 聚酯, 超细纤维, 抗菌剂

Research Progress of Polyester Antibacterial Fibers and Ultra-Fine Polyester Antibacterial Fibers

Feiyu Gao¹, Wanjun Liu¹, Kelei Jia², Liping Chen^{1*}, Aoting Zhang¹, Jiayue Chen³, Beibo Zhang^{3*}

¹School of Materials Science and Engineering, Wuhan Textile University, Wuhan Hubei

²Jiyuan Guotai Micropowder Technology Co., Ltd, Jiyuan Henan

³Sichuan Academy of Silk Sciences Co., Ltd., Chengdu Sichuan

Received: Jan. 19th, 2024; accepted: Mar. 22nd, 2024; published: Mar. 31st, 2024

Abstract

This paper introduces the main varieties and antibacterial mechanisms of antimicrobial agents,

*通讯作者。

文章引用: 高飞宇, 刘婉君, 贾克磊, 陈丽萍, 张奥婷, 陈佳月, 张北波. 聚酯抗菌纤维和超细聚酯抗菌纤维研究进展[J]. 材料科学, 2024, 14(3): 340-349. DOI: 10.12677/ms.2024.143040

compares and analyzes the characteristics of different antimicrobial agents, and focuses on the technical progress of polyester antimicrobial fibers at home and abroad, including the preparation technology of polyester antimicrobial fibers and the research progress of antibacterial systems. In addition, the characteristics and applications of ultrafine polyester antimicrobial fibers, as well as their preparation process and technical development are introduced.

Keywords

Antimicrobial Fibers, Polyester, Ultra-Fine Fibers, Antimicrobial Agents

Copyright © 2024 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

随着医疗科技的进步,人类已经在一定程度上减少了细菌等微生物对健康的危害,但由细菌、病毒等微生物引发的公共安全问题依然不断出现[1] [2] [3]。致病细菌主要通过直接接触或间接传播,尤其是通过纺织品等媒介在公共场所如医院、车站、宾馆、饭店、浴室等传播[4] [5] [6]。同时,随着生活水平和健康意识的提高,人们对抗菌防护的要求越来越高,抗菌产品在日常生活中受到广泛关注。而由于医药技术的进步,尤其是抗生素的大量使用,人体对多种致病菌的免疫能力下降[7],因此,人们对衣物、家纺、医疗防护织物等纺织品作为防护细菌屏障的需求逐渐增加。抗菌纤维和纺织品在食品包装、化妆品、医药包装等领域也有大量的使用[6] [8] [9] [10]。因此,抗菌纤维和纺织品的技术开发和相关研究受到产业和科技工作者的大量关注。

聚对苯二甲酸乙二醇酯(聚酯, PET)纤维是目前世界上应用最广泛的纤维材料。从 20 世纪 70 年起聚酯和聚酯纤维进入大规模商业化生产和应用以来,其发展速度飞快,远超其它化学纤维产品,目前聚酯纤维市场规模超过 5000 万吨,在化学纤维总产量中占比超 80% [11]。聚酯纤维具有优良的性能和成本优势,其在服用、家纺、医用和产业用纺织品等领域有大量的应用。然而,由于聚酯织物的亲水特性和疏松结构,并且其本身并没有抗菌性,导致其织物表面很容易有细菌生长[12]。为了满足目前日益增长的抗菌纤维的需求,聚酯抗菌纤维的研究受到越来越多研究者的重视。另外,聚酯超细纤维由于其独特的风格和性能,在特种服用织物、皮革、医疗防护、空气过滤、保温材料和擦拭材料等领域有广泛的应用[13] [14]。这些领域对抗菌作用也有相应的需求,且超细纤维由于其高比表面积能使抗菌剂发挥更大的抗菌效果,因此超细聚酯抗菌纤维的相关研究也十分丰富。

抗菌纤维主要通过纤维表面负载或纤维内部添加抗菌材料制备。抗菌材料是一类能够杀死和抑制微生物繁殖的制剂[15],分为无机抗菌剂和有机抗菌剂两大类[4] [16]。无机抗菌剂和有机抗菌剂优缺点及其性能比较如表 1 所示[17]。无机抗菌剂包括银、铜、锌等金属及其化合物,以及光催化抗菌材料如 TiO_2 和 ZnO 等[18] [19] [20] [21]。无机抗菌剂的优点是安全性高、耐热性和耐久性好,但成本较高且抗菌速度稍慢[22]。有机抗菌剂主要包括有机酸类、季铵盐类、双胍类和有机卤化物等。这类抗菌剂具有即效性好、短期杀菌力强、种类多且价格低的优点,但存在一定的挥发性、毒性大、易迁移等缺点,且耐热性差,可能导致微生物耐药性。由于这些明显的缺点,研究人员逐渐将研究重点转向无机抗菌剂。无机抗菌剂虽有一些不足,但在缓释长效性、耐热性、安全性、广谱性和可加工性等方面有明显优势,因此已成为目前纤维用抗菌材料及技术中研究应用最多的一类抗菌剂[23] [24]。

Table 1. Comparison of the performance of inorganic antimicrobial agents and organic antimicrobial agents
表 1. 无机抗菌剂与有机抗菌剂的性能对比

性能	无机抗菌剂	有机抗菌剂
时效性	较差	好, 立即见效
抗菌光谱性	对多种细菌都有杀灭作用	对不同菌种的抗菌效果差别较大
抗菌持久性	好, 能长期保持良好抗菌效果	差, 长期抗菌效果不佳
使用安全性	较高	较低
耐热性	好, 一般耐温度为 500℃ 以上	差, 一般耐温度为 200℃ 以下

抗菌纤维制备是一项涉及广泛的技术, 包括纺织、印染、高分子加工、化工、医学及生物学等多学科交叉。本文通过总结近年来抗菌聚酯纤维的研究情况, 以加深人们对抗菌纤维及其技术发展的了解。

2. 抗菌聚酯纤维

2.1. 抗菌聚酯纤维的加工方法

聚酯抗菌纤维的制备通常是将抗菌剂通过物理或化学方法固定在纤维表面或通过共混方法添加到纤维基体内部或表层。主要方法包括: 纤维表面浸渍涂覆、纤维化学接枝交联和熔融共混纺丝等。抗菌聚酯纤维加工过程中的关键在于如何解决抗菌剂耐久性、纤维易变色、抗菌剂析出迁移以及熔融纺丝中抗菌剂的分散性、耐加工性和可纺性等问题, 就不同加工方法中如何解决这些问题的新技术介绍如下。

2.1.1. 浸渍涂覆

浸渍涂覆技术方法简单, 可直接将抗菌剂整理在纤维、纱线、织物、成衣或各种纺织制品上, 是目前国内外聚酯纤维和织物抗菌处理的常用方法[25] [26]。但是由于抗菌剂只存在于纤维和织物表面, 织物经多次洗涤后由于抗菌剂的流失, 抗菌效果大大降低。同时, 在后处理过程中, 也存在环境污染等问题, 使其在很多领域的应用受到限制。有研究者通过多层黏附固化等手段提高抗菌剂的耐久性, 如 Deng 等[27]使用常压等离子体系统沉积一层有机硅薄膜对织物进行预处理, 然后通过浸渍工艺将银纳米粒子(AgNPs)掺入固定在织物上后再覆盖一层有机硅薄膜, 赋予织物良好的抗菌性能和耐久性, 该方法是利用在活化的织物基底上涂覆或固定预成型的 AgNPs, 这需要在单独的步骤中合成和纯化 AgNPs。Murali 等[28]开发了一种简单、廉价、环保的方法, 通过在温和条件下将紫外线-臭氧(UVO)处理的塑料薄膜或纤维浸入硝酸银溶液中。除了硝酸银, 既不需要稳定剂也不需要还原剂, 也不需要后处理将 Ag⁺离子还原为 AgNP。所需的唯一工艺是在环境条件下使用 UVO 对塑料基材进行预处理, 以使其表面活化, 以更简单的方法使纤维或塑料具备良好的抗菌性。

2.1.2. 接枝交联

化学接枝是改性聚合物的有效方法之一, 它能在聚合物上快速均匀地形成功能性的表面[29]。化学接枝是将抗菌活性基团通过化学键合作用接枝在聚酯纤维或织物表面, 赋予其抗菌功能, 其主要方法有化学引发剂接枝[30]、电子束辐照接枝[31]等。化学引发剂接枝过程需要高温、水、长反应时间和引发剂, 会产生污染并消耗较多能源。与化学引发剂接枝工艺相比, 电子束辐照工艺是一种相对环保高效的新工艺。Zhang 等[32]合成了季铵化合物抗菌剂, 并用电子束(EB)辐照将其接枝到聚酯(PET)纤维上, 通过在接枝织物上负载银颗粒, 进一步提高了抗菌效果。季铵化合物抗菌剂是一种非常有前景的有机抗菌剂, 然而其耐热性并不好, 使其应用领域被限制。Zhang 等[33]通过在季铵盐中引入了二芳环结构, 制备了一种新型抗菌单体, 使季铵盐具备了良好的耐热性, 并且以废弃的 PET 瓶为原料, 通过简单的固态反应将

这种抗菌单体接枝到 PET 中, 该反应由 PET 瓶中存在的残余催化剂(Sb_2O_3)催化, 所制备的聚酯纤维表现出强大持久的抗菌活性(图 1)。

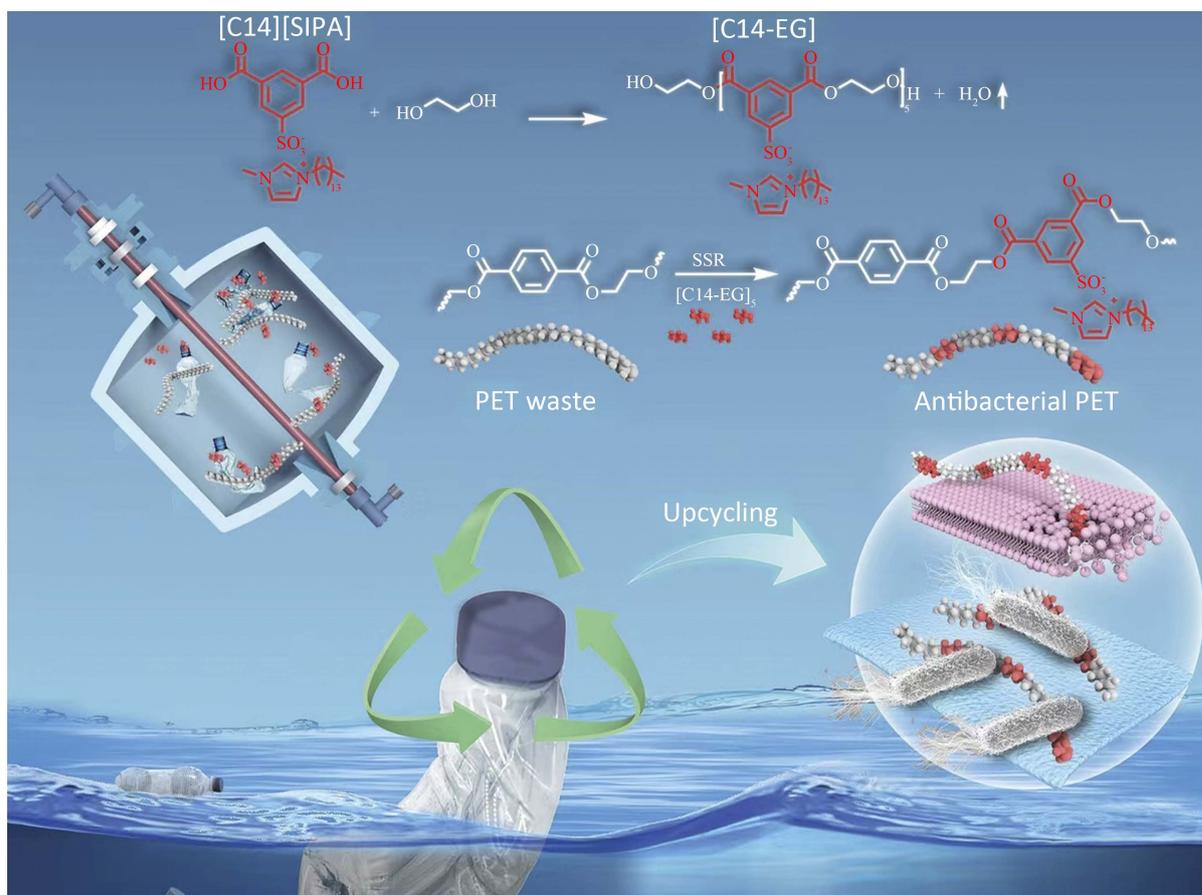


Figure 1. Structure of covalently incorporated antibacterial monomer PET fiber

图 1. 共价接枝抗菌单体 PET 纤维结构

2.1.3. 熔融共混

熔融共混是在熔体进入纺丝组件之前使用挤出机等将聚酯熔体与抗菌成分充分混合之后再行熔体纺丝。熔融共混根据抗菌成分的添加方式的不同可以分为两种方法：一种是将抗菌剂与聚酯熔体按照一定比例直接混合后制成抗菌纤维；一种是将纯聚酯与高浓度的抗菌剂混合后制成抗菌母粒，之后再通过调节抗菌母粒与纯聚酯的比例从而制备出目标成分的抗菌纤维，是目前制备抗菌聚酯纤维最常用的方

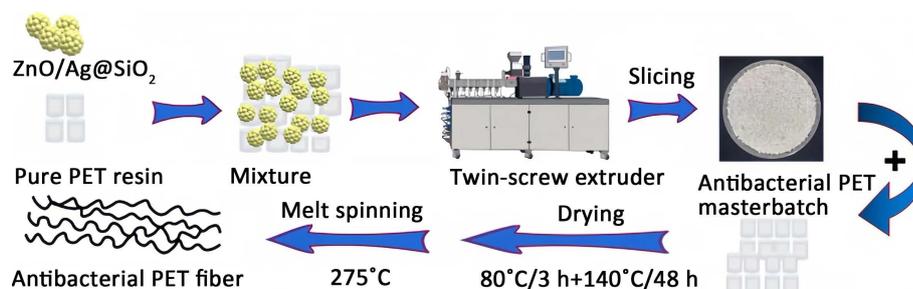


Figure 2. Preparation of ZnO/Ag@SiO_2 antibacterial agents/PET fibers by melt blending

图 2. 熔融共混制备 ZnO/Ag@SiO_2 抗菌剂/PET 纤维

法。这种方法对抗菌剂的稳定性、分散性以及和聚酯相容性要求较高,因此相应的改善抗菌剂的性能是解决这些问题的主要手段[3] [34]。Zheng 等[35]采用直接沉淀法制备了 $\text{ZnO}/\text{Ag}@\text{SiO}_2$ 无机纳米杂化抗菌剂与 PET 进行熔融纺丝(图 2),结果表明,这种抗菌剂在 PET 基体中分散良好,所制备的产物具有优异的抗菌性和洗涤耐久性。

2.2. 聚酯纤维中的抗菌剂体系

2.2.1. 铜基抗菌剂

铜基材料由于其优异的抗菌性能,相对低廉的价格和高安全性成为近年来被广泛关注的抗菌剂[36]。然而,在聚酯纺丝过程中,铜基纳米材料会发生团聚,从而影响纺丝工艺和产品性能[37]。Zhou 等[34]采用磷酸锆(ZrP)作为微纳载体,采用离子交换法将十八烷基三苯基溴化磷(OTP)嵌入 ZrP 片之间,以提高载体与聚合物的相容性和抗菌性能。通过原位化学还原,将超细纳米氧化亚铜($\text{Cu}_2\text{O} < 5 \text{ nm}$)负载在 ZrP 的外表面,实现 Cu_2O 在载体上的均匀稳定分散,最终所得的聚酯纤维(图 3)对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌的抗菌效果高达 99%。

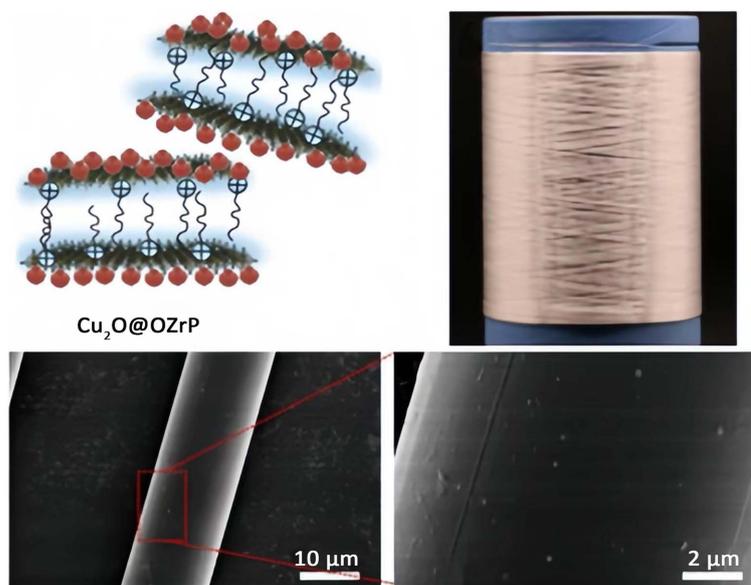


Figure 3. Structure of $\text{Cu}_2\text{O}@\text{OZrP}$ antibacterial polyester fiber

图 3. $\text{Cu}_2\text{O}@\text{OZrP}$ 抗菌聚酯纤维结构

2.2.2. 镁基抗菌剂

与其他金属离子和光催化抗菌剂相比,镁基抗菌剂在没有光和金属离子的情况下具有高效的抗菌性能,同时具有热稳定性强、易制取、成本效益高、吸附量大、吸附速率快等优点,且镁基材料对人类健康和环境无害,已经在抗菌领域有了广泛的应用[38]。Sawai 等[39]发现,镁基抗菌剂对革兰氏阳性菌和革兰氏阴性菌具有优异的抗菌性能。Zhu 等[40]以镁基抗菌剂为功能材料,采用熔融混合法制备了镁基抗菌聚酯母料,采用高速熔融纺丝技术和织造技术制备了镁基抗菌织物,这种织物对大肠杆菌等多种细菌有着十分优异的抑制效果。

2.2.3. 银纳米颗粒抗菌剂

银的抗菌性在古代就被人所知,在医疗中被用于治疗烧伤、伤口和细菌感染等疾病[26]。银离子类抗菌剂是最常用的抗菌剂,耐热温度可达 1300°C 以上,银离子类抗菌剂的载体有磷酸锆、硅酸盐(沸石, SiO_2)、

陶瓷、活性炭等[18] [20]。活性银离子是一种对人体细胞低毒性的长效杀菌生物剂,可以增强生物的化学活性,具有高热稳定性和低挥发性,在较低浓度下就会具备十分优异的抗菌性能[16] [17]。银纳米颗粒会影响细菌膜中含有硫的蛋白质,当 AgNP 进入细菌细胞时,细胞以低分子量的形式聚集在细菌中间,以保护其 DNA 免受银离子的侵害,纳米粒子主要攻击呼吸链并阻止细胞分裂,最终导致细胞死亡[41]。Gök 等[42]通过将甲基丙烯酸(MAA)单体接枝到聚酯表面,通过 MAA 的接枝链将 Ag^+ 离子吸附到聚酯纤维上,通过在 UVC 下将吸附的离子转化为 AgNPs,合成了包覆有 AgNPs 的 PET-g-MAA 纤维,涂有 AgNPs 的纤维对两种细菌(大肠杆菌和金黄色葡萄球菌)都有着优异的抗菌作用。

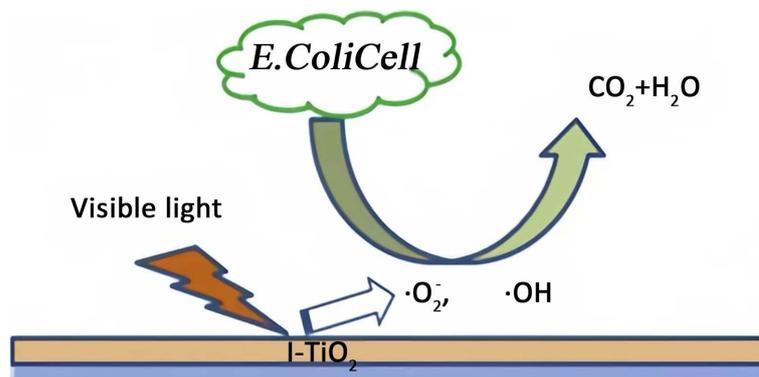


Figure 4. Antibacterial mechanism of photocatalytic antibacterial agents
图 4. 光催化抗菌剂的抗菌机理

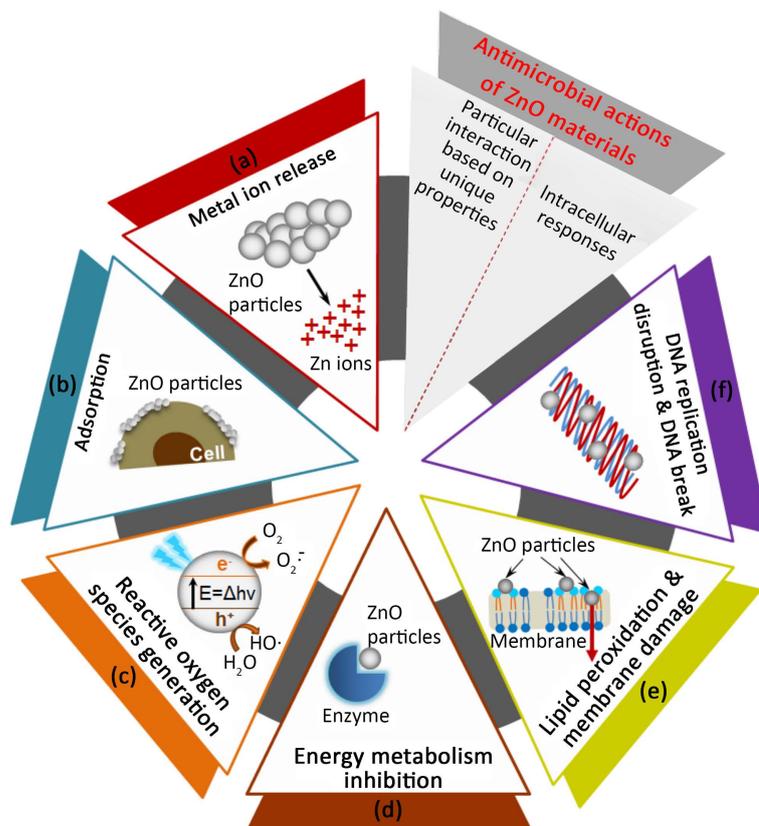


Figure 5. Antibacterial mechanism of zinc oxide (ZnO)
图 5. 氧化锌(ZnO)的抗菌机理

2.2.4. 用于聚酯纤维的光催化抗菌剂

光催化抗菌剂能吸收短波光辐射,生成氧负离子和·OH 自由基,与细菌细胞壁发生化学反应,从而达到抗菌效果,其机理如图 4 所示。

二氧化钛(TiO₂)纳米颗粒在紫外光下具备光催化活性和抗菌性,由于其低成本、无毒、化学和物理稳定性以及良好的光学特性,是一种应用最广的光催化抗菌剂[19] [43]。Siddig 等[44]采用高效、简单的一步法制备了具有抗菌功能的 PET/TiO₂ 织物,用等离子体选择性蚀刻工艺增加纤维表面粗糙度,并将纤维基质内部的 TiO₂ 纳米颗粒暴露在表面。结果表明,这种织物在荧光(<830 nm)和紫外线灯(<365 nm)照射下,对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌的抗菌性能明显提升。

氧化锌(ZnO)作为一种重要的半导体光催化剂,由于其优异的性能,包括低成本、高氧化还原电位、无毒性和环境友好性,已被广泛研究。图 5 显示了氧化锌的抗菌机理[45] [46],包括:(a) 金属离子释放;(b) 吸附;(c) 活性氧生成;(d) 细胞内反应能量代谢抑制;(e) 脂质过氧化和膜损伤;以及(f) DNA 复制破坏和 DNA 断裂。为了减少金属氧化物半导体带隙从而提高光催化性能和抗菌性能,通常使用杂原子掺杂或分散的方法[19] [47]。Jin 等[48]采用溶胶-凝胶法合成了 Cu-ZnO 纳米粒子,采用双螺杆挤出机将抗菌剂与 PET 共混,熔融纺丝制备了 PET/Cu-ZnO 复合材料和抗菌 PET/Cu-ZnO 纤维。结果表明,该纤维具有良好的抗菌活性,对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌有明显的抑制作用,抗菌率均在 90% 以上。

3. 超细聚酯抗菌纤维

超细纤维具有纤维细、比表面积高、比强度大、表面功能性强等优势,这些优良的性能使它们在工业、生物医学、环保、服饰、家用和电子应用等领域有着很广阔的应用前景[13] [49]。利用其高比表面积和表面功能性优势,超细聚酯抗菌纤维可增强纤维或织物抗菌效果或减少抗菌剂的用量[50] [51]。超细聚酯抗菌纤维一般是将抗菌剂通过共混、溶液分散或母粒添加的方式加入到纤维基体中,抗菌效果好且耐久,在后处理和使用中不易脱落损耗。但是,超细聚酯抗菌纤维制备技术难度高,尤其是对抗菌剂有较高的要求。

聚酯超细纤维的制备方法主要有复合纺丝法、熔喷纺丝法、静电纺丝法和原位成纤法等[14] [52] [53] [54],目前工业上大规模生产聚酯超细纤维的方法为复合纺丝法。高铭等[50]采用含银无机磷酸盐和金属氧化物混合物,运用涤锦复合高速纺法,制备了聚酯抗菌复合超细纤维及经编针织物。结果表明,该法生产的纤维及其织物抗菌性能优异,且较好地解决了抗菌纤维的变色问题。Vázquez 等[55]使用回收聚酯和氧化锌纳米颗粒抗菌剂,通过静电纺丝方法制备了直径范围在 200~5000 nm 的超细聚酯抗菌纤维,其具有优异的抗菌和抗真菌性能。Gök 等[56]将丝胶包覆的银纳米粒子(S-AgNPs)吸附在聚酯接枝聚甲基丙烯酸羟乙酯(PET-g-HEMA)纳米纤维上,并将所得材料用作伤口敷料进行了研究,该敷料具有良好的抗菌性和伤口愈合效果。Brochocka 等[57]用熔喷技术制备了聚丙烯/聚酯多功能复合纤维非织造布,使用生物卤代硅酸盐作为抗菌剂,制备的非织造布具有良好的过滤性能和抗菌性能。

4. 结论

抗菌纤维越来越受到市场的重视,抗菌纤维新产品、新工艺和新技术也在不断发展。本文介绍了抗菌纤维主要使用的抗菌剂种类,并对比分析了有机和无机抗菌剂的特点,重点总结了聚酯抗菌纤维技术的研究进展,介绍了其制备方法和抗菌体系的研究情况。此外,还介绍了超细聚酯抗菌纤维的发展状况,分析了其工艺方法和应用前景。目前,聚酯抗菌纤维已经得到较广泛的应用,但抗菌剂添加和抗菌处理对纤维变色、机械性能影响、生物安全性、耐用性等方面还有欠缺,需要加强相关研究工作,推动产业技术进步。

基金项目

四川省科技计划项目(2023YFG0345, 2023YFS0388)。

参考文献

- [1] Chu, D.T.W., Plattner, J.J. and Katz, L. (1996) New Directions in Antibacterial Research. *Journal of Medicinal Chemistry*, **39**, 3853-3874. <https://doi.org/10.1021/jm960294s>
- [2] Wu, T.-H., Tai, Y.-D. and Shen, L.-H. (2007) The Novel Methods for Preparing Antibacterial Fabric Composites Containing Nano-Material. *Solid State Phenomena*, **124-126**, 1241-1244. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/SSP.124-126.1241>
- [3] 谷思思, 范瑞玲, 张玥, 等. 抗菌纤维制备技术研究进展[J]. 棉纺织技术, 2023, 51(6): 73-79.
- [4] 王建平. 抗菌纤维与抗菌剂体系[J]. 合成纤维, 2003, 32(2): 10-14.
- [5] 李彦, 施浩浩, 谭玉静, 等. 抗菌纤维及其应用[J]. 中国纤检, 2012(21): 80-83.
- [6] Liu, Z., Wang, F. and Bai, X. (2011) Research Progress of Antibacterial Fiber and Fabric Used in Clothing. *Advanced Materials Research*, **332-334**, 1790-1793. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.332-334.1790>
- [7] 胡燕, 白继庚, 胡先明, 等. 我国抗生素滥用现状, 原因及对策探讨[J]. 中国社会医学杂志, 2013, 30(2): 128-130.
- [8] Thakur, K., Kalia, S., Kaith, B.S., et al. (2016) The Development of Antibacterial and Hydrophobic Functionalities in Natural Fibers for Fiber-Reinforced Composite Materials. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, **4**, 1743-1752. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2016.02.032>
- [9] 秘志刚, 梁小荣, 李铁忠. 纺织品抗菌整理的评价和效果测试[J]. 非织造布, 2007, 15(2): 32-34.
- [10] Tang, B., Li, J., Hou, X., et al. (2013) Colorful and Antibacterial Silk Fiber from Anisotropic Silver Nanoparticles. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **52**, 4556-4563. <https://doi.org/10.1021/ie3033872>
- [11] 王鸣义. 超仿棉聚酯纤维的开发现状及发展前景[J]. 纺织导报, 2011, 45(2): 26-31.
- [12] Lou, J., Zhao, Y., Meng, Y., et al. (2023) Long-Lasting Superhydrophobic Antibacterial PET Fabrics via Graphene Oxide Promoted *In-Situ* Growth of Copper Nanoparticles. *Synthetic Metals*, **293**, Article ID: 117293. <https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2023.117293>
- [13] 王妮. 超细纤维的生产与应用[J]. 棉纺织技术, 2001, 29(7): 27-30.
- [14] 刘先密, 张广传. 水溶性聚酯海岛纤维 POY 生产工艺探讨[J]. 合成纤维工业, 2007, 30(5): 49-51.
- [15] Goñi-Ciaurriz, L., Rosas-Val, P., Gamazo, C. and Vélaz, I. (2023) Photocatalytic and Antibacterial Performance of β -Cyclodextrin-TiO₂ Nanoparticles Loading Sorbic and Benzoic Acids. *Colloid and Interface Science Communications*, **57**, Article ID: 100747. <https://doi.org/10.1016/j.colcom.2023.100747>
- [16] 韦顺文. 载银二氧化钛复合抗菌材料的研制[D]: [博士学位论文]. 长沙: 中南大学, 2007.
- [17] 熊建裕. 纳米二氧化钛光催化抗菌材料研究[D]: [硕士学位论文]. 武汉: 华中科技大学, 2005.
- [18] 吕国玉. 载银羟基磷灰石/二氧化钛抗菌材料的制备和抗菌性能研究[D]: [博士学位论文]. 成都: 四川大学, 2007.
- [19] Kumar, R., Anandan, S., Hembram, K., et al. (2014) Efficient ZnO-Based Visible-Light-Driven Photocatalyst for Antibacterial Applications. *ACS Applied Materials & Interfaces*, **6**, 13138-13148. <https://doi.org/10.1021/am502915v>
- [20] 陶志清, 兰平, 崔丽丽, 等. 纳米磷酸锆载银抗菌聚酯纤维的制备工艺[J]. 合成纤维, 2023, 52(12): 1-3.
- [21] 包春磊, 符新, 王韬. 光催化抗菌纤维的制备[J]. 化工进展, 2010, 29(11): 2125-2129, 2148.
- [22] 黄占杰. 无机抗菌剂的发展与应用[J]. 材料导报, 1999(2): 35-37.
- [23] Deng, W., Ning, S., Lin, Q., et al. (2016) I-TiO₂/PVC Film with Highly Photocatalytic Antibacterial Activity under Visible Light. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, **144**, 196-202. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2016.03.085>
- [24] 张葵花, 林松柏, 谭绍早. 有机抗菌剂研究现状及发展趋势[J]. 涂料工业, 2005(5): 45-49.
- [25] Shalaby, S.E., Al-Balakocy, N.G., Beliakova, M.K., et al. (2008) Antimicrobial Finishing of Regular and Modified Polyethylene Terephthalate Fabrics. *Journal of Applied Polymer Science*, **109**, 942-950. <https://doi.org/10.1002/app.28180>
- [26] Tweden, K.S., Cameron, J.D., Razzoux, A.J., et al. (1997) Silver Modification of Polyethylene Terephthalate Textiles for Antimicrobial Protection. *ASAIO Journal*, **43**, M475-M481. <https://doi.org/10.1097/00002480-199709000-00026>
- [27] Deng, X., Nikiforov, A.Y., Coenye, T., et al. (2015) Antimicrobial Nano-Silver Non-Woven Polyethylene Terephthalate

- Fabric via an Atmospheric Pressure Plasma Deposition Process. *Scientific Reports*, **5**, Article No. 10138. <https://doi.org/10.1038/srep10138>
- [28] Murali, G., Lee, M., Modigunta, J.K.R., *et al.* (2022) Ultraviolet-Ozone-Activation-Driven Ag Nanoparticles Grown on Plastic Substrates for Antibacterial Applications. *ACS Applied Nano Materials*, **5**, 8767-8774. <https://doi.org/10.1021/acsanm.2c00319>
- [29] Yang, M., Chen, K., Tsai, J., *et al.* (2002) The Antibacterial Activities of Hydrophilic-Modified Nonwoven PET. *Materials Science and Engineering: C*, **20**, 167-173. [https://doi.org/10.1016/S0928-4931\(02\)00028-0](https://doi.org/10.1016/S0928-4931(02)00028-0)
- [30] Sun, Y. and Sun, G. (2002) Durable and Regenerable Antimicrobial Textile Materials Prepared by a Continuous Grafting Process. *Journal of Applied Polymer Science*, **84**, 1592-1599. <https://doi.org/10.1002/app.10456>
- [31] Dai, G., Xiao, H., Zhu, S., *et al.* (2014) Collagen-Immobilized Poly(ethylene Terephthalate)-g-Poly(vinyl Alcohol) Fibers Prepared by Electron-Beam Co-Irradiation. *Journal of Applied Polymer Science*, **131**, Article No. 40597. <https://doi.org/10.1002/app.40597>
- [32] Zhang, S., Li, R., Huang, D., *et al.* (2018) Antibacterial Modification of PET with Quaternary Ammonium Salt and Silver Particles via Electron-Beam Irradiation. *Materials Science and Engineering: C*, **85**, 123-129. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2017.12.010>
- [33] Zhang, H., *et al.* (2023) Catalytic Amounts of an Antibacterial Monomer Enable the Upcycling of Poly(ethylene Terephthalate) Waste. *Advanced Materials*, **35**, Article ID: 2210758. <https://doi.org/10.1002/adma.202210758>
- [34] Zhou, J., Wang, Y., Pan, W., *et al.* (2021) High Thermal Stability Cu₂O@OZrP Micro-Nano Hybrids for Melt-Spun Excellent Antibacterial Activity Polyester Fibers. *Journal of Materials Science & Technology*, **81**, 58-66. <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2021.01.013>
- [35] Zheng, S., Chen, W., Shi, C., *et al.* (2024) Thermostable ZnO/Ag@SiO₂ Nanohybrid Material for Extraordinary Antibacterial Activity Polyester Fibers. *Polymer Engineering and Science*, **64**, 386-398. <https://doi.org/10.1002/pen.26555>
- [36] Hans, M., Erbe, A., Mathews, S., *et al.* (2013) Role of Copper Oxides in Contact Killing of Bacteria. *Langmuir*, **29**, 16160-16166. <https://doi.org/10.1021/la404091z>
- [37] Emam, H.E., Ahmed, H.B. and Bechtold, T. (2017) *In-Situ* Deposition of Cu₂O Micro-Needles for Biologically Active Textiles and Their Release Properties. *Carbohydrate Polymers*, **165**, 255-265. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2017.02.044>
- [38] Wang, Y., Sha, L., Zhao, J., *et al.* (2017) Antibacterial Property of Fabrics Coated by Magnesium-Based Brucites. *Applied Surface Science*, **400**, 413-419. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.12.188>
- [39] Sawai, J., Kawada, E., Kanou, F., *et al.* (1996) Detection of Active Oxygen Generated from Ceramic Powders Having Antibacterial Activity. *Journal of Chemical Engineering of Japan*, **29**, 627-633. <https://doi.org/10.1252/jcej.29.627>
- [40] Zhu, Y., Wang, Y., Sha, L., *et al.* (2017) Preparation of Antimicrobial Fabric Using Magnesium-Based PET Masterbatch. *Applied Surface Science*, **425**, 1101-1110. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.07.044>
- [41] Morones, J.R., Elechiguerra, J.L., Camacho, A., *et al.* (2005) The Bactericidal Effect of Silver Nanoparticles. *Nanotechnology*, **16**, 2346-2353. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/16/10/059>
- [42] Gök, Z.G., Demiral, A., Bozkaya, O., *et al.* (2021) *In Situ* Synthesis of Silver Nanoparticles on Modified Poly(Ethylene Terephthalate) Fibers by Grafting for Obtaining Versatile Antimicrobial Materials. *Polymer Bulletin*, **78**, 7241-7260. <https://doi.org/10.1007/s00289-020-03486-9>
- [43] Liu, L., Yang, X., Ye, L., *et al.* (2017) Preparation and Characterization of a Photocatalytic Antibacterial Material: Graphene Oxide/TiO₂/Bacterial Cellulose Nanocomposite. *Carbohydrate Polymers*, **174**, 1078-1086. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2017.07.042>
- [44] Siddig, E.A.A., Zhang, Y., Yang, B., *et al.* (2022) Antibacterial through Plasma-Exposed Titanium Nanoparticles on Delustered PET/TiO₂ Fabric Surfaces. *Materials Letters*, **308**, Article ID: 131189. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2021.131189>
- [45] Jin, S.-E. and Jin, H.-E. (2021) Antimicrobial Activity of Zinc Oxide Nano/Microparticles and Their Combinations against Pathogenic Microorganisms for Biomedical Applications: from Physicochemical Characteristics to Pharmacological Aspects. *Nanomaterials*, **11**, Article 263. <https://doi.org/10.3390/nano11020263>
- [46] Izzi, M., Sportelli, M.C., Torsi, L., *et al.* (2023) Synthesis and Antimicrobial Applications of ZnO Nanostructures: A Review. *ACS Applied Nano Materials*, **6**, 10881-10902. <https://doi.org/10.1021/acsanm.3c01432>
- [47] Jana, T.K., Maji, S.K., Pal, A., *et al.* (2016) Photocatalytic and Antibacterial Activity of Cadmium Sulphide/Zinc Oxide Nanocomposite with Varied Morphology. *Journal of Colloid and Interface Science*, **480**, 9-16. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2016.06.073>
- [48] Jin, J., Fang, L.J., Tang, L., *et al.* (2017) Preparation of Nano Cu-ZnO/PET Fiber for Antibacterial Application. *Materials Science Forum*, **898**, 2272-2278. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.898.2272>

-
- [49] 高龙飞, 钱晓明, 王立晶, 等. 抗菌型超细纤维合成革复合材料的研究进展[J]. 皮革科学与工程, 2022, 32(1): 40-45.
- [50] 高铭, 董琰, 朱平, 等. 抗菌超细纤维及其织物的开发[C]//第三届全国染整行业技术改造研讨会论文集. 2006: 172-175.
- [51] Zhou, G., Xu, Z., Zhang, Y., *et al.* (2024) Effect of Different Antibacterial Agents Doping in PET-Based Electrospun Nanofibrous Membranes on Air Filtration and Antibacterial Performance. *Environmental Research*, **243**, Article ID: 117877. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2023.117877>
- [52] 张大省, 王锐. 超细纤维发展及其生产技术[J]. 北京服装学院学报(自然科学版), 2004, 24(2): 62-68.
- [53] Zander, N.E., Gillan, M., Sweetser, D., *et al.* (2016) Recycled PET Nanofibers for Water Filtration Applications. *Materials*, **9**, Article 247. <https://doi.org/10.3390/ma9040247>
- [54] Md. Shahin, A.N., Shaayegan, V., Lee, P.C., *et al.* (2021) *In Situ* Visualization for Control of Nano-Fibrillation Based on Spunbond Processing Using a Polypropylene/Polyethylene Terephthalate System. *International Polymer Processing*, **36**, 332-344. <https://doi.org/10.1515/ipp-2020-4072>
- [55] Vázquez, K., Vanegas, P., Cruzat, C., *et al.* (2021) Antibacterial and Antifungal Properties of Electrospun Recycled PET Polymeric Fibers Functionalized with Zinc Oxide Nanoparticles. *Polymers*, **13**, Article 3763. <https://doi.org/10.3390/polym13213763>
- [56] Gök, Z.G., Yiğitoğlu, M., Vargel, O., *et al.* (2021) Synthesis, Characterization and Wound Healing Ability of PET Based Nanofiber Dressing Material Coated with Silk Sericin Capped-Silver Nanoparticles. *Materials Chemistry and Physics*, **259**, Article ID: 124043. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2020.124043>
- [57] Brochocka, A., Nowak, A., Majchrzycka, K., *et al.* (2020) Multifunctional Polymer Composites Produced by Melt-Blown Technique to Use in Filtering Respiratory Protective Devices. *Materials (Basel)*, **13**, Article 712. <https://doi.org/10.3390/ma13030712>