

超临界 CO<sub>2</sub> 辅助棉纤维表面改性研究进展

孙卉, 完玲中, 白雪, 刘方志, 程邦进, 邓小楠\*, 叶泗洪\* (安徽省农业科学院棉花研究所, 安徽合肥 230001)

**摘要** 棉纤维是一种天然纤维材料, 具有质轻、保暖、易染料等优点, 在纺织材料领域有广泛的应用。棉织物表面改性一般可分为纳米、物理、化学、生物酶和超临界 CO<sub>2</sub> 流体改性等。其中, 超临界 CO<sub>2</sub> 流体改性因具有环保、高扩散率、高溶解性、零表面张力等优异特性在棉纤维改性中占有一席之地。对棉纤维的天然特性和表面改性方法进行了归纳总结, 重点探究了超临界 CO<sub>2</sub> 改性棉纤维的优势, 为进一步挖掘和开发棉纤维的功能性研究、提高棉产品的附加性能提供参考。

**关键词** 棉纤维; 改性; 超临界 CO<sub>2</sub>

中图分类号 TQ31 文献标识码 A

文章编号 0517-6611(2021)24-0024-05

doi: 10.3969/j.issn.0517-6611.2021.24.005

开放科学(资源服务)标识码(OSID):



### Research Progress on Surface Modification of Cotton Fiber Assisted by Supercritical CO<sub>2</sub>

SUN Hui, WAN Ling-zhong, BAI Xue et al (Cotton Research Institute of Anhui Academy of Agricultural Sciences, Hefei, Anhui 230001)

**Abstract** Cotton fiber is a kind of natural fiber material, which has the advantages of light weight, heat preservation, easy to dye and so on, and has a wide range of applications in the field of textile materials. Surface modification of cotton fabric can be divided into nano, physical, chemical, biological enzyme and supercritical CO<sub>2</sub> fluid modification. Among them, supercritical CO<sub>2</sub> fluid modification plays an important role in cotton fiber modification due to its excellent characteristics of environmental protection, high diffusivity, high solubility and zero surface tension. In this paper, the natural properties and surface modification methods of cotton fiber are summarized, and the advantages of supercritical CO<sub>2</sub> modification of cotton fiber are explored, which can provide valuable reference for further exploration and development of functional research of cotton fiber and improvement of additional properties of cotton products.

**Key words** Cotton fiber; Modification; Supercritical CO<sub>2</sub>

棉花作为一种天然纤维素纤维, 是纺织工业中应用较广泛的原料之一, 全球年产量约为 2 500 万 t, 近年来全球消费量占 34%<sup>[1]</sup>, 棉纤维因其吸湿性好、保温性好、手感柔软、穿着舒适等优良的使用性能而受到人们的广泛青睐。棉纤维是一种取之不尽、用之不竭的资源, 具有生物可降解性和可再生性, 对人类的可持续发展具有重要意义。

传统的棉织物弹性低、抗皱性差、缩水率大、易受微生物污染, 在日常生活中存在许多缺陷, 如易光老化、易起皱、易发霉、易细菌、色牢度低等。因此, 需要进一步挖掘和开发棉纤维的实用价值, 开展棉纤维的功能研究, 提高产品的附加性能。笔者总结了棉纤维表面改性的主要改性方法, 探讨了超临界 CO<sub>2</sub> 条件下棉纤维表面改性对其性能的影响, 以期对相关研究提供借鉴。

#### 1 棉纤维天然特性

棉纤维具有质轻、保暖、易染色等特点, 广泛应用于纺织

材料领域。棉纤维一直是重要的纺织原料, 拥有悠久的历史。大约在 4 000 年以前, 棉花就被人们用来纺纱织布。在 4 种天然纤维(棉、毛、丝、麻)中, 棉织物以其舒适性好、透气性好、吸水性强等优良特性被广泛应用于服装和医疗行业。

**1.1 纤维的化学组成及分子结构** 棉纤维作为天然纤维素纤维, 由纤维素大分子堆砌而成, 分子间依靠分子引力、氢键、化学键等结合力相互联结, 形成各种凝聚态。棉纤维的主要成分是纤维素, 占总重量的 94%, 其他的组成部分有含蜡状物质、果胶物质和含氮物质等共生物。棉纤维的化学结构式为(C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>5</sub>)<sub>n</sub>, 纤维素大分子是由 1,4-糖苷键链接的 n 个葡萄糖残基组成的长链式大分子。葡萄糖残基的空间结构为氧六环结构(图 1), 由碳(44.44%)、氢(6.17%)、氧(49.39%)3 种元素组成。

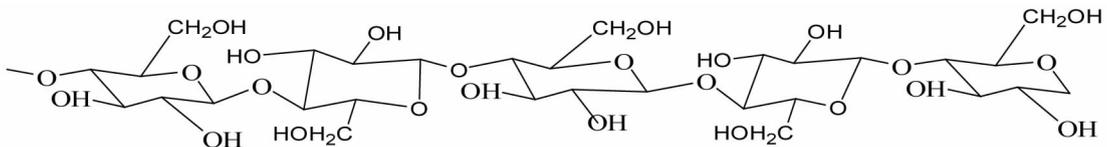


图 1 纤维素结构

Fig.1 The structure of cellulose

纤维素大分子中, 氧六环之间距离较短, 而大分子中羟

**基金项目** 安徽省科技重大专项(202003b06020009); 阜阳市重大科技专项(FK20208016); 安徽省农业科学院科研团队项目(2021YL056)。

**作者简介** 孙卉(1993—), 女, 山东潍坊人, 研究实习员, 硕士, 从事植物纤维改性研究。\*通信作者: 邓小楠, 助理研究员, 博士, 从事植物纤维改性研究; 叶泗洪, 副研究员, 从事农作物育种研究。

**收稿日期** 2021-11-09

基的作用较大, 表现出一定的刚性。纤维素大分子的官能团是羟基和糖苷键。羟基是亲水性基团, 使棉纤维具有一定的吸湿能力; 而糖苷键对酸敏感, 所以棉纤维不耐酸。纤维的分子链规整, 大分子链极易取向和结晶, 并结合成基原纤、微原纤、原纤和巨原纤。基原纤是由多个线性的大分子互相平行形成的大分子束; 微原纤是由基原纤集积成极细微的丝状体; 原纤是由若干微原纤基本平行地排列在一起的大分子

束,其直径为 10~30 nm;巨原纤是由原纤基本平行地排列结合在一起的大分子束,巨原纤的直径可达 0.1~1.5 μm。

**1.2 纤维结晶状态** 棉纤维的晶体结构分为结晶区和非晶区(无定形区)。结晶区是大分子排列整齐、规则的区域。相反,棉纤维中排列不规则的大分子区域是非晶区,非晶区的分子排列无序,孔洞较多。棉纤维中的巨纤呈螺旋状排列,每个大分子可能间隔穿过若干结晶区和非晶区,使棉纤维成为疏密相间又不散开的整体。棉纤维中大分子、基原纤、微原纤、原纤的排列越平行整齐,取向度和结晶度也越高,纤维强度越高。

## 2 棉纤维表面改性

棉织物也是应用较广泛的产品<sup>[2]</sup>之一,具有多种优良性能。随着人们生活水平的提高和消费观念的更新,传统的棉纤维和织物越来越不能满足人们日益增长的需求。人们希望棉纤维除了保持自身的优良特性外,还具有其他优良特性。

然而,在棉花生长过程中,杂质经常在纤维表面堆积。同时,棉纱上浆的加工工艺使棉纤维保留蜡浆等杂质,影响棉织物的亲水性。对棉织物进行适当的表面改性,可以提高棉织物的广泛应用性。棉织物表面改性一般可分为纳米改性、物理改性、化学改性、生物酶改性、糖聚壳改性和超临界 CO<sub>2</sub> 流体改性等。对表面进行改性,可以使棉织物的功能性,如抗菌性能、抗皱性能、阻燃性能、超疏水或超亲水性能等增加。

**2.1 纳米改性** 纳米材料和纳米技术及其应用在新世纪科技发展中占有一席之地。纳米材料由于其特殊的结构特征、表面效应和体积效应被赋予了一些优良的功能。以抗紫外线功能整理为例,采用纳米级功能材料进行抗紫外线整理具有抗紫外线、耐热、无毒、稳定性强等特点,同时,对织物起到屏蔽和反射紫外线的作用,不影响纺制品的色牢度、白度和强度等。Ferreira 等<sup>[3]</sup>探索原位法的应用,成功将半导体生物光催化剂 BiOCl 和纳米 TiO<sub>2</sub> 附着在棉纤维表面。结果表明:在纤维表面形成了均匀、连续、稳定的 TiO<sub>2</sub> 涂层,并且 BiOCl 颗粒分布在纤维表面,其稳定性和紫外可见光照射下的可见光吸收范围明显增强。

纳米功能材料制成的纺织品可作为防静电滤布、防尘服、野外工作服、帐篷等。经其处理的材料不仅耐酸碱,还可以形成保护膜,提高棉纤维的使用寿命。Liu 等<sup>[4]</sup>采用两步法在棉纤维表面生长 SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> 多层膜。首先,通过水解四乙氧基硅烷在棉纤维表面合成了 SiO<sub>2</sub> 颗粒;再通过溶胶-凝胶法在改性棉纤维表面生长 TiO<sub>2</sub> 纳米粒子。结果表明,在纤维表面生长致密均匀的多层膜可以提高棉纤维的户外应用性能。Bai 等<sup>[5]</sup>采用单面浸法设计了一种天然耐酸碱的 TiO<sub>2</sub> 涂层棉织物,所制备的 TiO<sub>2</sub> 涂层棉不仅对紫外线照射和高温有很好的稳定性,而且对机械磨损和不同 pH 值的酸碱溶液有很好的耐受性。

纳米材料改性棉纤维使其不仅具有抗紫外老化功能,还具有优异的吸附率和降解效率、疏水性和阻燃性。Yu 等<sup>[6]</sup>

采用原位法合成聚苯胺/二氧化钛(PANI/TiO<sub>2</sub>)并沉积在棉织物表面,由于聚苯胺与 TiO<sub>2</sub> 的协同作用,复合材料对罗丹明 B(RHB)的降解效率可达 87.67%。研究表明,表面活性剂的使用为 CuO-NPs 提供了更好的附着力,增强了其涂层的稳定性。王锦涛等<sup>[7]</sup>通过一步浸渍法将聚乙烯醇-二氧化硅纳米粒子(PVA-SiO<sub>2</sub>)复合物涂覆在棉纤维表面,研究表明,棉纤维经过 PVA-SiO<sub>2</sub> 复合物涂覆后具有稳定的超疏水性,对正己烷、甲苯和氯仿的吸油量分别提高了 47.0%、18.6%和 26.2%。吉婉丽等<sup>[8]</sup>将氢氧化镁[Mg(OH)<sub>2</sub>]凝胶沉积到棉纤维上,随后将含有 Mg(OH)<sub>2</sub> 的棉纤维浸渍到聚二甲基硅氧烷(PDMS)溶液,获得表面粗糙且阻燃的超疏水棉织物。

**2.2 物理改性** 物理方法对棉纤维进行表面改性,不改变棉纤维的化学结构,改性试剂不与纤维素发生反应,主要是通过机械作用对织物进行处理,如阳离子化处理、低温等离子体处理等。研究较多的是低温等离子体改性,其原理是利用高能等离子体对织物进行表面刻蚀,使织物具有亲水性和超疏水性。

**2.2.1 阳离子化处理。**棉纤维的阳离子化处理不仅可以实现无盐染色,提高活性染料的利用率,而且可以解决印染废水处理困难的问题。天然高分子或阳离子聚合物通过浸化、烘干等过程吸附到棉纤维表面,改变棉纤维表面的电荷状态。

利用物理性吸附阳离子试剂克服棉纤维表面的负电势,可以实现棉纤维的阳离子物理改性。杜森等<sup>[9]</sup>将阳离子化淀粉应用于棉纤维改性,其活性染料染色结果达到了无盐染色效果。此外,与传统的含盐染色相比,改性后的棉纤维耐水洗色牢度得到了提高,原料可循环利用。张敏<sup>[10]</sup>用低黏度的阳离子淀粉对棉纤维染色,提高了织物的匀染性。Ameri Dehabadi 等<sup>[11]</sup>将聚氨基酸类物质处理到棉纤维上,实现了棉纤维的无盐或者低盐染色。Ma 等<sup>[12]</sup>将聚乙烯胺氯化物用于纤维处理,发现纤维上的染料固着率比传统染色高。

**2.2.2 低温等离子体改性技术。**这是一种环保型的表面改性技术,其特点是通过物理改性来达到化学改性的效果。等离子体中的高速带电离子轰击纤维表面,在纤维表面产生一系列反应,对材料损伤小、污染少。因此,低温等离子体广泛应用于材料的表面处理和接枝改性等方面,也广泛应用于纺织品,主要包括提高纤维吸湿性、提高纱线可纺性、提高染色性能和便于纤维脱胶处理、棉织物退浆处理等。

姜涛<sup>[13]</sup>研究发现木棉纤维经过等离子体处理后表面产生蚀纹,表面变得粗糙并产生毛细效应。一方面,改性过的纤维动态接触角变小,表明了纤维的润湿性有明显提高;另一方面,纤维的断裂强力并没有发生明显的下降,等离子体处理不影响纤维断裂强力。这是因为未经处理的木棉纤维表面只有少量的亲水基团,大部分都是 C—C 基团,而 C—O 基团很少,阻碍了染料与纤维的亲合力,经过等离子体处理后木棉纤维表面 C—C 键减少,C—O 键增加,纤维亲水性的

基团数量明显增加,木棉纤维的亲水性得到了改善。俞俭等<sup>[14]</sup>利用等离子体技术对木棉纤维表面进行刻蚀改性,在不损伤材料本体的情况下,最大限度地保留了其原有的机械性能,减少了化学品用量,降低了污水排放负荷。此外,通过增加纤维表面的亲水性基团,可以提高木棉纤维活性染料的染色性能。朱虹焯等<sup>[15]</sup>设计对照试验,利用低压等离子体中的高能粒子对棉纤维表面进行轰击,使棉纤维表面形成细小的沟槽,增加比表面积,引入亲水基团,从而改善棉织物的表面性能。低温等离子体改性后的棉纤维表面结构较为粗糙,破坏了棉织物的平整性,出现了大量的亲水基团,可以大大提高棉织物的亲水性,使棉织物达到瞬时吸附的效果。

**2.3 化学改性** 棉纤维的主要成分是纤维素。由于纤维素的化学结构中含有丰富的羟基,具有良好的化学反应活性,对纤维素进行化学改性可以有效地改善棉纤维的性能。化学改性的主要方法是交联和接枝。交联反应是指通过共价键将直链或支链的聚合物链连接起来形成网络或形状聚合物的过程,接枝反应是通过化学键将适当的功能性侧基或支

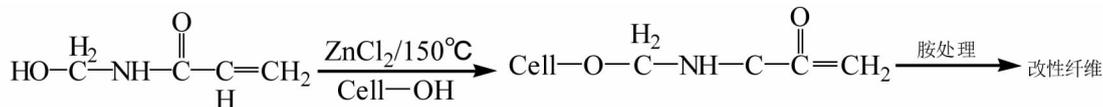


图2 NMA 改性纤维素的反应式<sup>[17]</sup>

Fig.2 Mechanism of cotton modified by NMA<sup>[17]</sup>

**2.4 生物技术** 生物技术改性棉纤维主要分为生物酶改性和壳聚糖改性。随着生化工程技术的发展及纺织绿色加工要求的提高,酶工艺已经成为纺织加工的重要发展方向之一。

**2.4.1 生物酶改性棉纤维。**纺织酶技术是生化技术在传统纺织工业中的成功应用,是纺织加工的一个新的领域,具有广阔的发展前景。常用的酶制剂主要有淀粉酶、果胶酶和纤维素酶。淀粉酶对淀粉有一定的液化作用,常用于棉织物的淀粉退浆工艺。果胶酶可以分解棉纤维中所含的果胶,提高棉纤维和棉织物的润湿性。

纤维素酶可以水解或降解纤维素,主要用于牛仔布的酶洗处理、棉纤维和棉织物的超柔软整理,生物抛光,去毛球,改善起球性能等。牛仔布的回收利用是纤维素酶在纺织领域成功的应用之一。Eiters 等<sup>[18]</sup>利用生物水解酶对棉织物进行整理,结果表明,生物水解酶在抗皱、柔软、吸附、生物抛光和石磨洗涤等方面都有显著效果。

**2.4.2 壳聚糖改性。**甲壳质是一种从节肢动物的甲壳中提取的生物高分子,它是一种类似于纤维素的直链多糖。甲壳质脱除乙酰基后的产物称为壳聚糖。壳聚糖无毒,对人体无害、无刺激,应用于织物表面上可赋予织物独特的性能。壳聚糖和纤维素大分子含有大量的氨基和羟基,因此两者的大分子具有相似的化学结构。壳聚糖大分子在醋酸溶液中溶解时,由于  $\text{NH}_3^+$  的存在而带正电荷,对棉纤维有很强的吸附作用。与传统的低甲醛整理剂相比,壳聚糖整理的棉织物不泛黄,白度、强力、耐水洗性能好。

黄玉丽等<sup>[19]</sup>采用壳聚糖对织物进行抗皱整理。研究表

链与现有主链大分子链结合的反应。因此,接枝聚合是一种简单有效的方法,不仅可以扩大聚合物的应用领域,而且可以改善聚合物材料的性能。例如,将棉纤维与具有生物活性的小分子反应后,将具有特殊生物活性的化合物接枝到其纤维素结构上,使棉纤维获得特殊的性能,进而应用于生物医学领域<sup>[16]</sup>。

纤维素分子骨链上的大量羟基可以与多种阳离子试剂发生反应,通过对纤维素的化学改性实现其阳离子化,可以增强和活性染料之间的亲和力。纤维素的化学改性通常是通过小分子进行的,纤维素骨链中的羟基可以与多种阳离子试剂发生化学反应。Lewis 等<sup>[17]</sup>用 N-羟甲基丙烯酰胺(NMA)在 Lewis 酸的催化作用下,在 Michael 加成反应中成功改性棉纤维,对处理后的 Cell-NMA 进一步氨化,将氨基引入纤维素中(图2)。试验结果表明,在棉纤维中引入伯仲氨基后,增强了纤维素与染料直接性,其固色率可达 90% 左右。将叔胺引入纤维素中,叔胺极易与活性染料发生反应形成离去基团,降低染色时的固色率。

明,壳聚糖处理可以改善织物的染色性能,提高织物的染色率,同时还可提高织物的折皱回复角、硬挺度及拒水性,但手感较差。何新杰<sup>[20]</sup>采用有机硅和壳聚糖混合物多丝/棉牛仔绸进行整理,可以有效提高织物抗皱性,同时还具有较好的耐洗性,其他性能基本没有变化,丝/棉牛仔布面料的原有特性得到了很好的保持。

### 3 超临界 $\text{CO}_2$ 流体改性棉纤维

超临界流体可以定义为超过其临界温度和压力的物质。在这些条件下,流体具有独特的特性,即其不会凝结或蒸发形成液体或气体<sup>[21]</sup>。超临界  $\text{CO}_2$  因为其具有较低的临界参数(31 °C, 7.3 MPa)、环保并且可以循环使用,被广泛用作萃取、反应和材料合成的溶剂,具有许多独特的特性,如高扩散率、溶解性、零表面张力和相对较低的临界温度,几乎没有热变形的风险。在纺织工业中,超临界工艺被认为是一种低污染且不含有害物质的工艺。例如,超临界  $\text{CO}_2$  被广泛应用于合成纤维表面的染色、在纤维表面涂覆功能剂等。

**3.1 超临界  $\text{CO}_2$  在棉纤维染色中的应用** 天然纤维和合成纤维的传统染色方法一直都需要大量的水,估计 1 kg 纺织品需要 100 kg 水<sup>[22]</sup>。水是有限的资源,染料厂的废水中除了盐和碱之外还含有大量的染料,造成了水资源以及环境的污染。随着印染行业变得更加环保和可持续发展压力的增加,染色行业应寻求“更环保”的染色方法,其中一种方法是使用超临界  $\text{CO}_2$  代替水作为染色介质。

Abou Elmaaty 等<sup>[23]</sup>在超临界  $\text{CO}_2$  环境下使用乙烯基活性分散染料染色纯棉织物。试验以乙二酸二钠作为膨胀剂,对棉织物进行了有效染色。Luo 等<sup>[24]</sup>以超临界  $\text{CO}_2$  为染色

介质制备了含乙烯基磺酰反应基团的偶氮基反应性分散染料。同时,在染料中使用了彩色羊毛和棉纤维。这些羊毛染料具有良好的显色强度和固色性能(固色率为 99.4%),棉染料也表现出良好的显色强度。Gao 等<sup>[25]</sup>合成了一系列含卤化乙酰胺基团的活性分散染料,并应用于超临界 CO<sub>2</sub> 对棉织物进行了染色。结果表明,染色棉织物的色强有良好的提高,耐洗、耐摩擦的色牢度也较好。Yang 等<sup>[26]</sup>用一种简便的方法合成了含单酰氟和双酰氟基的分散染料,研究表明棉织物在超临界 CO<sub>2</sub> 中最佳染色温度 60~120 °C,染色时间 1~3 h。由于染料的活性基团与棉纤维的官能团之间形成共价键,棉纤维的水洗和摩擦色牢度有了显著提高。

**3.2 超临界 CO<sub>2</sub> 在棉纤维功能剂中的应用** 棉花广泛用于服装和卫生用品,但因为它难以熔化,几乎不溶于普通溶剂,因此应用仍然受到限制。在合成纤维的生产过程中,可将功能剂混入熔融聚合物中,使合成纤维具有特殊的功能。但棉花只能通过浸渍或分散处理将一种功能剂保留在纤维表面,这样的处理不能使功能剂在棉花表面黏附牢固,功能剂效果会在短时间内降低。虽然添加黏合剂可以改善功能剂在棉花表面的黏附性,但黏合剂本身可能会干扰功能剂的作用效果。引用超临界 CO<sub>2</sub> 技术,可以在不回避功能剂的独特特性的情况下,将功能剂牢固地支撑在棉花表面,可以扩大棉花的应用范围。

Mosquera 等<sup>[27]</sup>采用超临界 CO<sub>2</sub> 辅助浸渍法,开发了一种具有抗菌性能的棉纤维牙线材料。基于纤维素中晶体结构和非晶结构共存,Li 等<sup>[28]</sup>在纤维素亚区利用超临界二氧化碳(ScCO<sub>2</sub>)和纤维素酶耦合,试验得到的纳米纤维素最小有效直径约为 5 nm,表明纳米纤维素具有良好的均匀性和稳定性。结果表明,偶联法暴露出更多的游离羟基,增强了纤维素与底物之间的可及性,提高了纳米纤维素的稳定性。因此,利用超临界 CO<sub>2</sub> 的独特特性,开发出一种改性棉织物表面并在棉织物表面强力支撑功能粒子的方法,可有效地拓展棉纤维的使用范围。

**3.3 超临界 CO<sub>2</sub> 在棉纤维疏水工艺中的应用** 从科学和实用的角度来看,不同质地各种织物的疏水工艺是当前研究的一个课题,具有重要的商业和工业意义。疏水纺织品在各种功能应用方面的需求非常旺盛,如雨衣、防污织物和服装、防水户外设备、医药织物、自洁纺织品等。通过使用低表面能化合物(疏水单体)对纤维进行改性,可以降低纺织品的表面能,在棉织物上形成疏水表面。Li 等<sup>[29]</sup>利用水热法将超疏水 TiO<sub>2</sub> 等“纳米花”涂覆在棉织物上,这些织物具有自清洁和油水分离能力,可以增强织物的多功能性。二氧化硅、氧化铝和聚合物纳米颗粒也作为超疏水添加剂涂覆在棉织物上。然而,可持续性和环境问题限制了以上复合材料的应用。

超临界流体的应用领域主要是处理多孔的材料,以恢复其原始性质(多相催化剂的再生等),并赋予材料额外的性质(例如具有杀菌和浸渍性能)<sup>[30]</sup>。在棉织物上形成疏水表面的一种更节能的方法是在超临界流体介质中用疏水化合物

浸渍织物。Kazaryan 等<sup>[31]</sup>在超临界 CO<sub>2</sub> 溶液中,同时沉积含有二异氰酸酯交联剂的共聚物,可以使棉/涤纶织物的各个纤维获得均匀的涂层,这种涂层具有更高的水接触角。Bilalov 等<sup>[32]</sup>探究了织物防水剂棕榈酸铵在 ScCO<sub>2</sub> 中的溶解度,试验的主要目的是使棉织物具有防水性,研究表明经过超临界 CO<sub>2</sub> 环境下,棕榈酸铵对各种棉织物处理后样品的疏水性增加。

**3.4 超临界 CO<sub>2</sub> 在棉纤维导电材料中的应用** 棉花具有天然柔软、高吸湿性和保温的特性,用于服装和卫生用品已有几千年的历史。棉花约占世界纤维总产量的 34%。当前,许多电子设备与电子、无线电波一起被广泛应用,产生的电磁波会对人体和医疗设备产生不良影响。因此,电子设备制造商和医疗机构使用电磁波屏蔽材料<sup>[33]</sup>来防止电磁波的影响。电磁波屏蔽材料通常采用合成纤维材料,但在环保、舒适性、价格等方面存在一些问题,利用棉纤维制成柔韧、环保的导电纤维是解决这些问题的关键。

超临界 CO<sub>2</sub> 广泛用作萃取、杀菌、清洗和干燥的溶剂,并且超临界 CO<sub>2</sub> 临界温度相对较低。超临界 CO<sub>2</sub> 的处理过程被认为是低耗能过程、在纺织工业中无环境污染的处理方法。例如,超临界 CO<sub>2</sub> 被广泛应用于纤维的染色和 UV 稳定剂注入 PP 织物<sup>[34]</sup>。Iwai<sup>[35]</sup>用超临界 CO<sub>2</sub> 化学镀法制备导电棉,用超临界 CO<sub>2</sub> 在 80 °C、20 MPa 条件下将六氟乙酞丙酮钯浸渍于棉布中 2 h。然后,将棉布浸入 50 °C 的 NaBH<sub>4</sub> 水溶液中 2 h 进行还原。透射电镜分析发现,在棉花表面和棉花内部都有大量的 Pd 颗粒,且镀铜布的电导率较高。

**3.5 超临界 CO<sub>2</sub> 在棉纤维酶中的应用** 原棉纤维及其制品含有天然和人为杂质,约占纤维重量的 40%。根据其种类、产地、培养条件、天气和纤维成熟度等因素,原棉纤维通常含有各种天然非纤维素杂质<sup>[36]</sup>,例如果胶、蜡、木质素、蛋白质、天然油、脂肪、酸类、有机酸、糖和一些黄色或棕色色素。因此,去除这些杂质的各种预处理工艺是必不可少的。到目前为止,传统的湿化学预处理工艺在去除原棉基质杂质中发挥着关键作用。然而,这些传统的湿化学预处理工艺通常需要有毒化学品,例如浓碱、氢氧化钠等,反应环境恶劣,在一定程度上造成了环境污染严重。此外,浓碱和浓酸化学品容易导致棉纤维受损、机械性降低,例如拉伸强度降低、织物收缩以及棉基材的手感退化。因此,人们开发了各种方法和工艺,以替代传统的湿化学预处理工艺,制备更环保和成本效益更高的棉纤维,如棉花漂白的低温预处理、低温等离子体在棉基质预处理中的应用、超声波技术或结合其他方法对棉织物进行预处理等。采用生物酶处理工艺不仅可以在产品质量和成本效益方面替代传统的湿化学预处理工艺,而且更环保。酶对底物的作用具有很强的特异性和选择性,因此每一种预处理酶只能催化一种反应来降解棉花基质上特定的非纤维素杂质,并且不会影响纤维素聚合物的主链,从而避免对棉纤维本身的破坏。此外,使用酶的生物过程副反应最少、节约用水和能源,并且反应环境安全健康。简言之,在过去的几十年中,纺织工业确实正在成为酶工业应用的主要领

域之一。

近年来,在超临界 CO<sub>2</sub> 流体的非水介质中,酶的研究和应用得到了发展。超临界 CO<sub>2</sub> 流体介质具有许多优点,例如无毒、溶质的扩散速率比传统液体中的高、副反应少、微生物污染风险低、与各种酶反应活性充足。Gremos 等<sup>[37]</sup>在超临界 CO<sub>2</sub> 中利用酶促长脂肪链纤维素酰化,并发现通过使用固定化脂肪酶、酯酶和角质酶,纤维素被长链脂肪族基团酰化。此外,Ciftci 等<sup>[38]</sup>在超临界 CO<sub>2</sub> 反应器中采用固定化脂肪酶作为生物催化剂,以玉米油为原料合成生物柴油,在优化条件下产品含量最高,约 81.3%,比传统生物柴油工艺更先进。

综上所述,目前对超临界 CO<sub>2</sub> 介质中不同酶的研究主要集中于其活性和稳定性,以及在生物催化合成、羧化、不对称还原、对映选择性酯化、酶酰化和天然产物提取等方面的应用。但迄今为止利用超临界 CO<sub>2</sub> 流体中的酶对原棉织物进行预处理的研究较少,特别是在超临界 CO<sub>2</sub> 介质中降解或去除原棉织物上的附加杂质和天然杂质的研究较少。Liu 等<sup>[39]</sup>在超临界 CO<sub>2</sub> 中利用酶和微乳液对棉织物进行预处理,开发了一种新型的生态友好型棉织物预处理工艺。结果表明,该生物处理工艺除杂效率高,处理基质的润湿性明显改善。同时,通过扫描电镜的表面形貌分析进一步证明了其所提出的超临界生物预处理方法对原棉织物的降解和去除杂质是有效的。因此,该工艺比传统工艺更节约水和能源,并有望降低成本,更环保地生产棉织物或其他纺织品。

#### 4 展望

棉纤维是纺织加工业的重要原料之一,同时也是自然界丰富的可再生资源天然绿色高分子,具有优良的保暖性、吸湿性、透气性。通过改变棉纤维表面性能可以赋予其更多的功能,有效拓展棉纤维的应用领域。超临界 CO<sub>2</sub> 辅助改性后的棉纤维不仅可以改善自身缺点,还可以拥有新的性能,例如阻燃、导电、抗紫外线老化、超疏水等。材料科学的发展促使人们对机械和电子材料的各种性能进行研究。与此同时,微电子技术和计算机技术的迅速发展解决了快速控制和信息处理的问题。这些都为新型智能材料的诞生提供了有利条件,也为棉纤维的改性和棉制品的加工整理开辟了广阔的研究空间。

#### 参考文献

[1] WANG L, XIANG Z Q, BAI Y L, et al. A plasma aided process for grey cotton fabric pretreatment [J]. *Journal of cleaner production*, 2013, 54: 323-331.

[2] RAMAMOORTHY S K, SKRIFVARIS M, PERSSON A. A review of natural fibers used in biocomposites: Plant, animal and regenerated cellulose fibers [J]. *Polymer reviews*, 2015, 55(1): 107-162.

[3] FERREIRA V C, GODDARD A J, MONTEIRO O C. *In situ* synthesis and modification of cotton fibers with bismuthoxychloride and titanium dioxide nanoparticles for photocatalytic applications [J]. *Journal of photochemistry and photobiology A: Chemistry*, 2018, 357: 201-212.

[4] LIU B J, WANG Z H, HE J X. SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> multilayer films grown on cotton fibers surface at low temperature by a novel two-step process [J]. *Materials letters*, 2012, 67(1): 8-10.

[5] BAI W B, CHEN K H, CHEN J P, et al. Natural highly-hydrophobic urushiol@TiO<sub>2</sub> coated cotton fabric for effective oil-water separation in highly acidic alkaline and salty environment [J/OL]. *Separation and purification technology*, 2020, 253 [ 2021-05-26 ]. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2020.117495>.

[6] YU J, PANG Z Y, ZHENG C H, et al. Cotton fabric finished by PANI/TiO<sub>2</sub> with multifunctions of conductivity, anti-ultraviolet and photocatalysis activity [J]. *Applied surface science*, 2019, 470: 84-90.

[7] 王锦涛, 李嘉丽, 张业松, 等. PVA-SiO<sub>2</sub> 复合物改性棉纤维及其吸油性性能 [J]. *功能高分子学报*, 2016, 29(1): 98-102.

[8] 吉婉丽, 钟少锋, 余雪满. 阻燃超疏水棉纤维的制备及性能 [J]. *应用化学*, 2020, 37(3): 301-306.

[9] 杜森, 马威, 张淑芬. 活性染料无盐低盐染色研究进展 [J]. *染料与染色*, 2020, 57(6): 5-11.

[10] 张敏. 低粘度季铵型阳离子淀粉的合成与应用研究 [D]. 大连: 大连理工大学, 2009.

[11] AMERI DEHABADI V, BUSCHMANN H J, GUTMANN J S. Pretreatment of cotton fabrics with polyamino carboxylic acids for salt-free dyeing of cotton with reactive dyes [J]. *Coloration technology*, 2013, 129(2): 155-158.

[12] MA W, ZHANG S F, TANG B T, et al. Pretreatment of cotton with poly(vinylamine chloride) for salt-free dyeing with reactive dyes [J]. *Coloration technology*, 2005, 121(4): 193-197.

[13] 姜涛. 等离子体处理及有机稀土染料对木棉纤维染色性能的影响 [D]. 上海: 上海工程技术大学, 2015.

[14] 俞俭, 王业师, 吕景春, 等. 低温等离子体处理木棉纤维的染色性能 [J]. *纺织学报*, 2017, 38(12): 88-94.

[15] 朱虹烨, 谢光银. 低压等离子体改性棉织物表面性能研究 [J]. *纺织科技进展*, 2020(7): 20-22.

[16] EDWARDS J V, GOHEEN S C. Performance of bioactive molecules on cotton and other textiles [J]. *Research journal of textile & apparel*, 2006, 10(4): 19-32.

[17] LEWIS D M, LEI X P. New methods for improving the dyeability of cellulose fibres with reactive dyes [J]. *Journal of the society of dyers and colourists*, 2008, 107(3): 102-109.

[18] ETTERS J N, LANGE N K, HUSAIN P A. Biological preparation of cotton: Viable process in commercial terms [J]. *Textiles-panamericanos*, 1999, 59(5): 112-115.

[19] 黄玉丽, 周艳丽. 用壳聚糖对织物进行化学处理 [J]. *北京纺织*, 1996(1): 31-33.

[20] 何新杰. 丝/棉牛仔绸用有机硅和壳聚糖防皱整理 [J]. *丝绸*, 2000, 37(3): 14-16.

[21] MCHUGH M A, KRUKONIS V. *Supercritical fluid extraction: Principles and practice* [M]. Stoneham, MA, USA: Butterworth Publishers, 1986.

[22] FERNANDEZ CID M V, VAN SPRONSEN J, VAN DER KRAAN M, et al. Excellent dye fixation on cotton dyed in supercritical carbon dioxide using fluorotriazine reactive dyes [J]. *Green chemistry*, 2005, 7(8): 609-616.

[23] ABOU ELMAATY T A, KAZUMASA H, ELSISI H G, et al. Pilot scale water free dyeing of pure cotton under supercritical carbon dioxide [J]. *Carbohydrate polymer technologies and applications*, 2020, 1: 1-7.

[24] LUO X J, WHITE J, THOMPSON R, et al. Novel sustainable synthesis of dyes for clean dyeing of wool and cotton fibres in supercritical carbon dioxide [J]. *Journal of cleaner production*, 2018, 199: 1-10.

[25] GAO D, CUI H S, HUANG T T, et al. Synthesis of reactive disperse dyes containing halogenated acetamide group for dyeing cotton fabric in supercritical carbon dioxide [J]. *The journal of supercritical fluids*, 2014, 86: 108-114.

[26] YANG D F, KONG X J, GAO D, et al. Dyeing of cotton fabric with reactive disperse dye contain acyl fluoride group in supercritical carbon dioxide [J]. *Dyes and pigments*, 2017, 139: 566-574.

[27] MOSQUERA J E, GOÑI M L, MARTINI R E, et al. Supercritical carbon dioxide assisted impregnation of eugenol into polyamide fibers for application as a dental floss [J]. *Journal of CO<sub>2</sub> utilization*, 2019, 32: 259-268.

[28] LI L, ZHUANG J S, ZOU H X, et al. Partition usage of cellulose by coupling approach of supercritical carbon dioxide and cellulase to reducing sugar and nanocellulose [J/OL]. *Carbohydrate polymers*, 2020, 229 [ 2021-06-18 ]. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2019.115533>.

[29] LI S H, HUANG J Y, GE M Z, et al. Self-cleaning cotton: Robust flower-like TiO<sub>2</sub>@cotton fabrics with special wettability for effective self-cleaning and versatile oil/water separation [J/OL]. *Advanced materials interfaces*, 2015, 2(14) [ 2021-06-18 ]. <https://doi.org/10.1002/admi.201500220>.

- 1986, 13(3):203-208.
- [14] 王宗正, 章月仙. 从芍药的花芽分化试论芍药、牡丹的花型形成和演化[J]. 园艺学报, 1991, 18(2): 163-168.
- [15] 秦魁杰, 李嘉珏. 牡丹、芍药品种花型分类研究[J]. 北京林业大学学报, 1990, 12(1): 18-26.
- [16] 艾云蕊, 刘爱青, 吴婷, 等. 芍药台阁品种和托桂品种花芽分化过程[J]. 东北林业大学学报, 2016, 44(7): 51-53, 75.
- [17] 吴彦庆. 托桂型芍药花型形成的相关基因筛选及其调控机制研究[D]. 扬州: 扬州大学, 2019.
- [18] 胡欢, 杨述章, 李仲芳, 等. 30种茶花过氧化物酶同工酶分析[J]. 四川师范大学学报(自然科学版), 2013, 36(2): 296-301.
- [19] 胡仲义, 林立, 刘夔, 等. 26个川茶花品种亲缘关系的 ISSR 分析[J]. 植物研究, 2013, 33(5): 629-634.
- [20] 杨美玲, 唐红. 紫斑牡丹遗传多样性的 ISSR 分析[J]. 西北植物学报, 2012, 32(4): 693-697.
- [21] 王子凡. 中国古代菊花谱录的园艺学研究[D]. 北京: 北京林业大学, 2010.
- [22] 缪恒彬, 陈发棣, 赵宏波. 85个大菊品种遗传关系的 ISSR 分析[J]. 园艺学报, 2007(5): 1243-1248.
- [23] 唐海强, 张飞, 陈发棣, 等. 托桂型菊花花器性状杂种优势与混合遗传分析[J]. 园艺学报, 2015, 42(5): 907-916.
- [24] 李凤童, 陈素梅, 陈发棣, 等. 托桂花型菊花花发育的组织结构观察[J]. 园艺学报, 2010, 37(12): 1961-1968.
- [25] ANDERSON N O. *Chrysanthemum* [M]// ANDERSON N O. Flower breeding and genetics. Dordrecht, The Netherlands: Springer, 2007.
- [26] 雒新艳, 王晨, 戴思兰, 等. 基于 ISSR 标记的大菊品种资源遗传多样性分析[J]. 中国农业科学, 2013, 46(11): 2394-2402.
- [27] 刘春迎, 王蓬英. 菊花品种的数量分类研究(I) [J]. 北京林业大学学报, 1995, 17(2): 79-87.
- [28] 吴在生, 李海龙, 刘建辉, 等. 65个菊花栽培品种遗传多样性的 AFLP 分析[J]. 南京林业大学学报(自然科学版), 2007, 31(5): 67-70.
- [29] 张树林. 菊花品种分类的研究[J]. 园艺学报, 1965(1): 35-46.
- [30] 吴彦庆, 汤寓涵, 赵大球, 等. 芍药内外花瓣发育形成相关基因片段的生物信息学及组织表达分析[J]. 北京: 中国农业大学学报, 2017, 22(12): 53-63.
- [31] 朱高浦. 山茶花 MADS-box 家族 B 类基因克隆及在重瓣花形成中的作用[D]. 北京: 中国林业科学研究院, 2011.
- [32] 孙迎坤. 山茶花 MADS-box 家族 A 类和 C 类基因克隆及功能分析[D]. 北京: 中国林业科学研究院, 2013.
- [33] TÄHTIHARJU S, RUPKEMA A S, VETTERLI A, et al. Evolution and diversification of the *CYC/TB1* gene family in Asteraceae—A comparative study in *Gerbera* (Mutisieae) and sunflower (Heliantheae) [J]. Molecular biology and evolution, 2012, 29(4): 1155-1166.
- [34] BROHOLM S K, TÄHTIHARJU S, LAITINEN R A E, et al. A TCP domain transcription factor controls flower type specification along the radial axis of the *Gerbera* (Asteraceae) inflorescence [J]. Proceedings of the national academy of sciences of the United States of America, 2008, 105(26): 9117-9122.
- [35] JUNTHEIKKI-PALOVAARA I, TÄHTIHARJU S, LAN T Y, et al. Functional diversification of duplicated *CYC2* clade genes in regulation of inflorescence development in *Gerbera hybrida* (Asteraceae) [J]. The plant journal, 2014, 79(5): 783-796.
- [36] CHAPMAN M A, TANG S X, DRAEGER D, et al. Genetic analysis of floral symmetry in Van Gogh's sunflowers reveals independent recruitment of *CYCLOIDEA* genes in the Asteraceae [J]. PLoS genetics, 2012, 8(3): 1-10.
- [37] 夏伯顺. 菊花杂交育种及后代遗传规律研究[D]. 武汉: 华中农业大学, 2009.
- [38] 邓衍明. 利用属间远缘杂交创造栽培菊花抗逆新种质的研究[D]. 南京: 南京农业大学, 2010.
- [39] 朱文莹, 刘新春, 房伟民, 等. 小菊品种“钟山金桂”与亚菊属细裂亚菊  $F_1$  回交后代的性状遗传表现[J]. 中国农业科学, 2012, 45(18): 3812-3818.
- [40] YANG X D, FANG X Q, SU J S, et al. Genetic dissection of floral traits in anemone-type chrysanthemum by QTL mapping [J]. Molecular breeding, 2019, 39(9): 1-11.
- [41] 南京农业大学. 一种菊花托桂花型分子标记辅助选择的方法: CN201810483506.0 [P]. 2021-10-01.
- [42] 茶花新品种登录[J]. 中国花卉园艺, 2019(16): 56-58.
- [43] 高继银, 刘信凯. 茶花名种“玉之浦”及其品种群[J]. 中国花卉盆景, 2011(5): 4-6.
- [44] 房伟民, 陈发棣, 赵宏波, 等. 菊花新品种——秋花型盆栽小菊系列 [C]// 中国菊花研究会. 中国菊花研究论文集(2002—2006). 北京: 中国风景园林学会, 2002.
- [45] 孙文松, 侯忠, 张晓波, 等. 辽菊系列切花菊新品种选育研究[J]. 北京农业, 2013(9): 91-92.
- [46] 高康, 宋雪彬, 戴思兰, 等. 菊花新品种“东篱金辉” [J]. 园艺学报, 2020, 47(5): 3026-3027.
- [47] 张延东, 何丽霞, 李建强, 等. 牡丹良种——蓝紫托桂 [Z]. 甘肃省林业科学技术推广总站, 2015-12-28.
- [48] 芍药新优品种——桃花托金 [J]. 农家致富, 2013(18): 26.

(上接第 28 页)

- [30] GUMEROV F M, SABIRZYANOV A N, GUMEROVA G I. Subcritical and supercritical fluids in polymer processing [M]. Kazan: FEN, 2000.
- [31] KAZARYAN P S, TYUTYUNOV A A, KONDRATENKO M S, et al. Superhydrophobic coatings on textiles based on novel poly(perfluoro-tert-hexyl-butyl methacrylate-co-hydroxyethyl methacrylate) copolymer deposited from solutions in supercritical carbon dioxide [J]. The journal of supercritical fluids, 2019, 149: 34-41.
- [32] BILALOV T R, ZAKHAROV A A, JADDOA A A, et al. Treatment of different types of cotton fabrics by ammonium palmitate in a supercritical  $CO_2$  environment [J]. The journal of supercritical fluids, 2017, 130: 47-55.
- [33] OBATA H, TANAKA T. Development of the electroless plating method using pretreatment solvents [J]. Reports of fukuoka industrial technology center, 2004, 14: 107-108.
- [34] KNITTEL D, DUGAL S, SCHOLLMAYER E. Supercritical carbon dioxide as impregnation medium; Influence of stabilizers against weathering degradation of synthetic fibers [J]. Chemical fibers international, 1997, 47(1): 46-48.
- [35] IWAI Y, SAMESHIMA S, YONEZAWA S, et al. Fabrication of conductive cotton by electroless plating method with supercritical carbon dioxide [J]. The journal of supercritical fluids, 2015, 100: 46-51.
- [36] KALANTZI S, MAMMA D, CHRISTAKOPOULOS P, et al. Effect of pectate lyase bioscouring on physical, chemical and low-stress mechanical properties of cotton fabrics [J]. Bioresource technology, 2008, 99(17): 8185-8192.
- [37] GREMOS S, KEKOS D, KOLISIS F. Supercritical carbon dioxide biocatalysis as a novel and green methodology for the enzymatic acylation of fibrous cellulose in one step [J]. Bioresource technology, 2012, 115: 96-101.
- [38] CIFTCI D, SALDAÑA M D A. Enzymatic synthesis of phenolic lipids using flaxseed oil and ferulic acid in supercritical carbon dioxide media [J]. Journal of supercritical fluids, 2012, 72: 255-262.
- [39] LIU S Q, CHEN Z Y, SUN J P, et al. Ecofriendly pretreatment of grey cotton fabric with enzymes in supercritical carbon dioxide fluid [J]. Journal of cleaner production, 2016, 120: 85-94.