

多功能生物基聚酰胺 56 复合纤维的制备与性能

朱旭¹, 徐燕¹, 郝新敏², 郭亚飞², 李江滢², 宫玉梅^{1*}

(1. 大连工业大学 纺织与材料工程学院, 辽宁 大连 116034; 2. 军事科学院系统工程研究院, 北京 100010)

摘要: 以纳米 ZnO (nano-ZnO) 为改性粒子、生物基聚酰胺 56 (PA56) 为基体, 引入可纺性优良的尼龙 6, 采用两步成型熔融纺丝技术共混纺丝, 制备了多功能生物基 ZnO/PA56 复合纤维。采用 SEM、FTIR、XRD、DSC 和 TGA 对 ZnO/PA56 复合纤维进行了表征, 考察了 nano-ZnO 质量分数对 ZnO/PA56 复合纤维性能的影响。结果表明, nano-ZnO 在 PA56 基体中分散均匀, 两者以物理共混方式相容; nano-ZnO 在 ZnO/PA56 复合纤维中异相成核, 降低了其力学性能和热稳定性, 提高了其结晶温度, 与 PA56 相比, 质量分数为 0.5%、1.0% 和 2.0% 的 ZnO/PA56 复合纤维 (分别记为 PA56-0.5、PA56-1.0 和 PA56-2.0) 结晶温度提高了 1.1~5.2 °C; 最大失重温度降低了 88.94~98.52 °C; 断裂强度降至 3.32、3.22 和 3.06 cN/dtex。nano-ZnO 明显提升了复合纤维的抗菌性、导热性和抗紫外线能力。PA56-0.5 对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌的抑制率均为 100%, 明显优于 PA56 对两者的 25% 和 41% 的抑制率。PA56-0.5、PA56-1.0、PA56-2.0 在加热 50 s 时温度可达 137.0、136.0 和 128.0 °C, 优于 PA56 的 121.0 °C。140 h 紫外光辐照后, PA56-0.5、PA56-1.0 和 PA56-2.0 的断裂强度下降率分别为 73.2%、73.3% 和 69.9%, 低于 PA56 的断裂强度下降率 (79.8%)。

关键词: 纳米 ZnO; 生物基聚酰胺 56; 多功能复合纤维; 熔融纺丝; 抗菌性能; 功能材料

中图分类号: TQ342.94; O633.22 **文献标识码:** A **文章编号:** 1003-5214 (2024) 10-2143-07

Preparation and properties of multifunctional bio-based polyamide 56 composite fibers

ZHU Xu¹, XU Yan¹, HAO Xinmin², GUO Yafei², LI Jiangying², GONG Yumei^{1*}

(1. School of Textile and Material Engineering, Dalian Polytechnic University, Dalian 116034, Liaoning, China; 2. Systems Engineering Institute, Academy of Military Sciences, Beijing 100010, China)

Abstract: Multi-functional bio-based ZnO/bio-based polyamide 56 (PA56) composite fibers were prepared from introduction of nylon 6 with excellent spinnability into matrix PA56 with nano ZnO (nano-ZnO) as modified particle by a two-step melt spinning technology, and characterized by SEM, FTIR, XRD, DSC and TGA. The effect of nano-ZnO mass fraction on the properties of ZnO/PA56 composite fibers were then analyzed. The results showed that the nano-ZnO was uniformly dispersed in PA56 matrix by physical blending, with the heterogeneous nucleation of nano-ZnO reducing its mechanical properties and thermal stability while increasing its crystallization temperature. The ZnO/PA56 composite fibers with mass fractions of 0.5%, 1.0% and 2.0% (noted as PA56-0.5, PA56-1.0 and PA56-2.0) exhibited an increment in crystallization temperature by 1.1~5.2 °C, reduction in the largest weight loss temperature by 88.94~98.52 °C, and decrease in breaking strength to 3.32, 3.22 and 3.06 cN/dtex. The addition of ZnO significantly improved the antibacterial, thermal conductivity and UV resistance of the composite fibers. Both inhibition rates of PA56-0.5 on *Escherichia coli* and *Staphylococcus aureus* were 100%, which was obviously better than those of PA56 (25% and 41%). The temperature of PA56-0.5, PA56-1.0 and PA56-2.0 could reach 137.0, 136.0 and 128.0 °C when heated for 50 s, which was better than 121.0 °C of PA56. After 140 h ultraviolet irradiation, the fracture strength reduction rates of PA56-0.5, PA56-1.0 and PA56-2.0 were 73.2%, 73.3% and 69.9%, respectively, lower than that of PA56 (79.8%).

收稿日期: 2023-08-05; 定用日期: 2023-11-27; DOI: 10.13550/j.jxhg.20230637

基金项目: 辽宁省科学技术计划工业重大专项 (2019JH1/10100010); 辽宁省教育厅科学研究基金项目 (LJKZ0517)

作者简介: 朱旭 (1998—), 女, 硕士生, E-mail: 2897840129@qq.com。联系人: 宫玉梅 (1971—), 女, 教授, E-mail: ymgong@dpu.edu.cn。

Key words: nano ZnO; bio-based polyamide 56; multifunctional composite fibers; melt spinning; antibacterial properties; functional materials

聚酰胺纤维因其高强、耐磨和易加工等特点而广泛应用于机械、纺织、医疗等领域^[1-3]。目前,大多聚酰胺纤维的原料(己内酰胺、二胺和二酸)仍依赖于石油产品,与“双碳”目标相悖。为了减少聚酰胺纤维对石油的过度依赖,采用生物基资源代替石油化工原料势在必行^[4]。生物基聚酰胺 56 (PA56)是由生物基戊二胺和己二酸聚合而成的一种新型聚酰胺材料,其中,戊二胺可由淀粉等发酵制备。与广泛应用的尼龙 66 和尼龙 6 (PA6) 纤维相比,PA56 纤维具有更好的拉伸模量、阻燃性以及吸湿透气性^[5-6],其生物基含量可以达到 40%以上,能有效减少对石化原料的依赖,符合绿色可持续发展的理念。

然而,单一 PA56 纤维的抗菌和阻燃等性能还不能满足市场的广泛需求,需对其进行改性。目前,常用的改性方法主要有物理改性和化学改性两种。物理改性是在加工过程中混入改性添加剂赋予纤维优良的抗菌、阻燃、耐紫外线等性能;化学改性则是通过改变聚合物的化学结构而实现某些性质的改变^[7]。张瀚誉等^[8]在 PA56 中添加不同含量的聚六亚甲基胍盐酸盐 (PHMG) 制备了复合纤维,对其进行抗菌性测试,发现当 PHMG 含量(以 PA56 基体的质量为基准)为 2.0%时,复合纤维抗菌率可以达到 99.9%。ZHANG 等^[9]将合成的氮磷阻燃剂引入到 PA56 基体中以提高其阻燃性,测定其垂直燃烧等级为 V-0 级。毛续然等^[10]利用原位聚合法将聚乙二醇 (PEG) 引入到 PA56 链中来提高 PA56 的吸水、吸湿等性能。GAO 等^[11]将苯醌衍生物活性蓝和二苯甲酮四羧酸接枝在 PA56 织物上来提高织物的紫外线防护和光化学性能。共混改性简单易操作,其主要是通过无机纳米粒子与高聚物简单共混来达到两者优势互补,赋予高聚物更多的性能。纳米 ZnO (nano-ZnO) 具有独特的抗菌、抗静电、导热等性能,已被广泛应用于医疗设备、化学传感器和紫外线保护膜等制造领域^[12-16]。JONES 等^[17]的研究显示,nano-ZnO 在可见光下对细菌(尤其是金黄色葡萄球菌)的抑制作用明显高于其他大多数金属氧化物纳米粒子,其抗菌机制主要源于 Zn^{2+} 与基体化合物形成的活性氧 (ROS) 对细菌有抑制作用^[18]。李霞等^[19]将 γ -氨基丙基三乙氧基硅烷 (KH550) 改性的 nano-ZnO 与尼龙 612 (PA612) 进行熔融共混制备了复合材料,测试发现,纳米复合薄膜对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌均有很好的抗菌效果,且抗菌率

随着 nano-ZnO 含量的增加而提高。ATANASOVA 等^[20]将表面光引发聚合得到的水凝胶负载到聚酰胺织物上得到了 3 种不同浓度的样品,结果发现,复合材料在光催化作用下对染料具有吸附作用,并对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌表现出优异的抗菌性。同时,nano-ZnO 中锌与氧原子间极大的电负性差异产生的离子性使其对 340 nm 左右的紫外光具有良好的吸收作用^[21]。而在聚合物基体中添加具有光催化性能的金属氧化物作为填料吸收紫外线取得了相当程度的进展。BOTLHOKO 等^[22]研究发现,添加 nano-ZnO 能够提高聚酰胺基复合材料的抗紫外线性能和耐摩擦性能。

本文拟以可纺性优良的 PA56 为基体,采用两步成型法共混纺丝,希望解决传统 PA56 在相对湿度大时可纺性差^[23]、出丝不连续的固有缺点,并借助低成本 nano-ZnO 作为改性粒子,在微量共混的条件下实现纳米粒子在纤维内部和外表面的均匀分布,同时赋予纤维较高的抗菌性能。以期制备的材料可应用于军事和医疗等领域,为未来新一代多功能聚酰胺复合纤维的研发提供新的思路。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

PA56 (数均相对分子质量为 14134, 熔融温度 252.76 °C), 优纤科技(丹东)有限公司; PA6 (M1013B、MF800, 熔融温度 218.33 °C), 江苏瑞美福新材料有限公司; 润滑剂 (HSL NC010)、稳定剂 (S-EED)、开口剂 (Typ44)、抗氧剂 (科立隆 168), 广州市壹诺化工科技有限公司; nano-ZnO (粒径 50~100 nm), 天津市科密欧化学试剂有限公司。

TE-35 型同向双螺杆配混挤出机, 南京科倍隆科亚机械有限公司; SHR-5A 型高速混合机, 张家港市锦丰神马塑料机械厂; RM-200 型熔融纺丝机, 哈尔滨哈普电器技术有限公司; JSM-6360LV 型扫描电子显微镜 (SEM), 日本 Shimadzu 公司; X-Max 50 型电子背散射衍射光谱仪, 英国 Oxford 仪器公司; One-B 型傅里叶变换红外光谱仪 (FTIR), 美国 PE 公司; Q500 型热重分析仪 (TGA)、Q2000 型差示扫描量热仪 (DSC), 美国 TA 仪器公司; 7000S 型 X 射线衍射仪 (XRD), 日本 Rigaku 公司; Xeuss 3.0 型小角 X 射线散射仪, 法国赛诺普公司; YG 004 型电子单纤维强力仪, 常州第二纺织仪器厂有限公司; SCY-IV 型声速取向测量仪, 上海凯历迪新材料

科技股份有限公司; TG165 型红外热成像仪, 上海前视红外光电科技有限公司; LU-8047-TM 型紫外光加速老化试验箱, 美国 Q-Lab 公司; THZ-312 型台式恒温振荡器, 上海精宏实验设备有限公司; XFH-75CA 型立式高压蒸汽灭菌锅, 浙江新丰医疗器械有限公司。

1.2 实验方法

1.2.1 ZnO/PA6 母粒的制备

将两种 PA6 (M1013B、MF800) 与 nano-ZnO 在 100 °C 下真空干燥 48 h, 将纺丝助剂 [润滑剂 (HSL NC010)、稳定剂 (S-EED)、开口剂 (Typ44)、抗氧剂 (科立隆 168)]、两种 PA6 和 nano-ZnO 使用高速混合机混合后用双螺杆挤出机在 260~280 °C 下共混, 并切粒制备 nano-ZnO 质量分数为 25% 的 ZnO/PA6 母粒, $m(\text{纺丝助剂}) : m(\text{nano-ZnO}) : m(\text{PA6}) = 1 : 25 : 74$; 其中, PA6 为 M1013B 和 MF800 质量比为 1.5 : 1 的混合物; 纺丝助剂中 $m(\text{润滑剂}) : m(\text{稳定剂}) : m(\text{开口剂}) : m(\text{抗氧剂}) = 8 : 1 : 1 : 2$ 。

1.2.2 ZnO/PA56 复合纤维的制备

将 1.2.1 节制备的 ZnO/PA6 母粒与 PA56 按需要称取一定质量在 100 °C 下进行真空干燥 48 h, 然后按 nano-ZnO 质量分数为 0、0.5%、1.0% 和 2.0% 共混制得预混物, 将预混物借助熔融纺丝机进行纺丝 (熔融纺丝机一区 170 °C、二区 250 °C、三区 280 °C、四区 280 °C, 喷丝头温度 270~280 °C), 制得 ZnO/PA56 复合纤维, 然后将制得的复合纤维经过多倍牵伸, 卷绕成形。由 nano-ZnO 质量分数为 0、0.5%、1.0% 和 2.0% 制备的复合纤维分别记为 PA56、PA56-0.5、PA56-1.0 和 PA56-2.0。

1.3 表征方法与性能测试

1.3.1 表征方法

SEM 测试: nano-ZnO 在 PA56、PA6 的表面形貌和元素分布采用 SEM 测试, 工作电压 15 kV, 观察距离 10 mm, 测试前对纳米粒子和复合纤维表面喷金, 并使用 Nano Measurer 软件大量选取扫描图中的纳米粒子进行粒径分析。FTIR 测试: 对样品在波数为 4000~400 cm^{-1} 范围内进行测试。XRD 测试: 采用 XRD 进行结构测试, $\text{Cu K}\alpha$ 为辐射源 ($\lambda = 0.154 \text{ nm}$), 管电压 40 kV, 管电流 30 mA, $2\theta = 10^\circ \sim 80^\circ$, 扫描速率 10 ($^\circ$)/min。

1.3.2 性能测试

DSC 测试: 采用差示扫描量热仪测试样品的结晶温度, 升温速率 10 °C/min, 测试范围 25~300 °C。TGA 测试: 采用热重分析仪测试样品的热稳定性, N_2 保护, 升温速率 10 °C/min, 测试范围 25~600 °C。采用广角 X 射线散射 (WAXS) 对纤维进行测试, 测试条件: 真空环境, 铜靶 8.05 keV, X 射线波长

1.54 nm。力学性能测试: 用电子单纤维强力仪对纤维进行测试, 温度 20 °C, 相对湿度 65%, 夹持长度 10 mm, 拉伸速率 10 mm/min, 力降 20%, 10 根纤维的测试数据取算术平均值。取向因子 (fs) 测试: 采用声速取向测量仪对纤维进行测试, 设定 C_u 值为 1.3, 纤维一端固定, 另一端与相应的砝码相连接, 在恒温恒湿的条件下每个样品测试 5 次。抗紫外老化性能测试: 用紫外光加速老化试验箱对样品进行测试, 辐照强度 0.76 W/m^2 , 共照射 140 h。抗菌性测试: 根据 GB/T 21510—2008, 用 0.25 g 氯化钠、0.50 g 胰蛋白胨、0.25 g 酵母浸粉添加到 50 mL 自来水中配成液体培养基, 取 5 mL 进行高温灭菌, 然后在无菌环境下将适量大肠杆菌放入其中, 置于恒温摇床 (37 °C、145 r/min) 培养 24 h; 取 300 μL 培养完成的菌液加入到装有 30 mL 生理盐水的锥形瓶中, 然后称取 0.75 g 灭菌后的试样放入到锥形瓶中, 将锥形瓶放在摇床中振荡培养 24 h; 将锥形瓶中培养完成的菌液经多次稀释后加入已配制好的固体培养基 (5.0 g 胰蛋白胨、2.5 g 酵母浸粉、2.5 g 氯化钠、10.0 g 琼脂) 中, 再将含有菌液的固体培养基放入 37 °C 的生化培养箱中培养 24 h, 随后观察菌落情况, 通过统计菌落数目与对照组进行对比, 按照式 (1) 计算抗菌率:

$$R / \% = (A - B) / A \times 100 \quad (1)$$

式中: A 为空白组 (仅有生理盐水, 不添加样品) 菌落数, 个; B 为样品组菌落数, 个。

2 结果与讨论

2.1 PA56 可纺性和 nano-ZnO 相容性分析

PA56 在纺丝过程中由于较好的吸湿性, 在常温下对其熔融挤出时, 易导致出丝过程间断, 不能保证连续挤出成丝条^[23], 在 (25±5) °C 下, 测得空气相对湿度与可纺性的关系见表 1。

表 1 可纺性与湿度的关系

Table 1 Relationship between spinnability and humidity

	相对湿度/%									
	38	42	51	56	60	62	66	70	77	84
可纺性	+	+	+	+	+	-	-	-	-	-

注: “+” 可纺; “-” 不可纺。

由表 1 可见, 当相对湿度 > 60% 时, 可纺性较差, 而相对湿度 ≤ 60% 时, 可纺性较好, 可见空气的相对湿度对可纺性的影响较大。

图 1 为 nano-ZnO 的 XRD 谱图。

从图 1 可以看出, nano-ZnO 在 $2\theta = 36^\circ$ 、 47° 和 57° 处的衍射峰分别对应 ZnO 的 (101)、(102) 和 (110) 晶面, 与标准衍射峰 (JCPDS No. 01-1136) 相符。

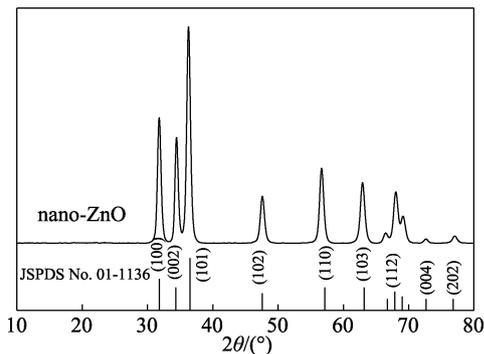


图 1 nano-ZnO 的 XRD 图
Fig. 1 XRD pattern of nano-ZnO

图 2 为 nano-ZnO 的 SEM 图及其在 PA6 中分布的 SEM 图。

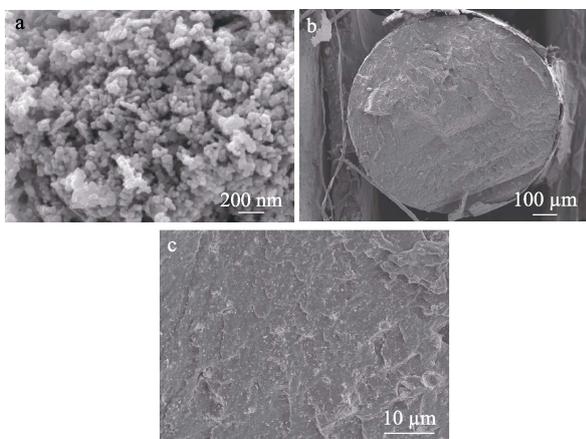


图 2 nano-ZnO (a) 及其在 PA6 母粒中分布的不同放大倍数 (b、c) 的 SEM 图
Fig. 2 SEM images of nano-ZnO (a) and its distribution in PA6 master batch at different magnifications (b, c)

从图 2a 可以看出, nano-ZnO 呈棒状形貌, 粒子分散较好, 但是有部分粒子发生黏连, 对其在 PA6 中的分散性和相容性可能有影响。从图 2b、c 可以看出, 改性母粒的断面处出现许多微小颗粒, 未出现明显孔隙和颗粒聚集现象, 说明改性粒子均匀分布在基体内部, 并且未发生相分离, 相容性较好, 为后续的纺丝提供了必要条件。

图 3 为 nano-ZnO 的粒径分布。

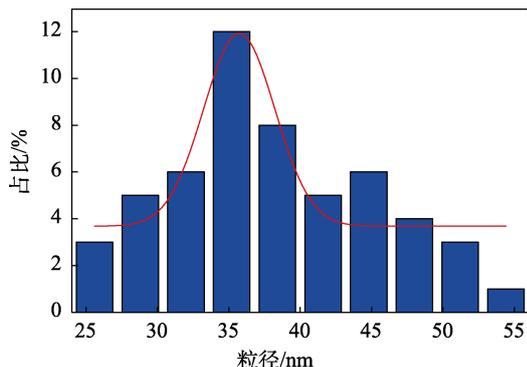


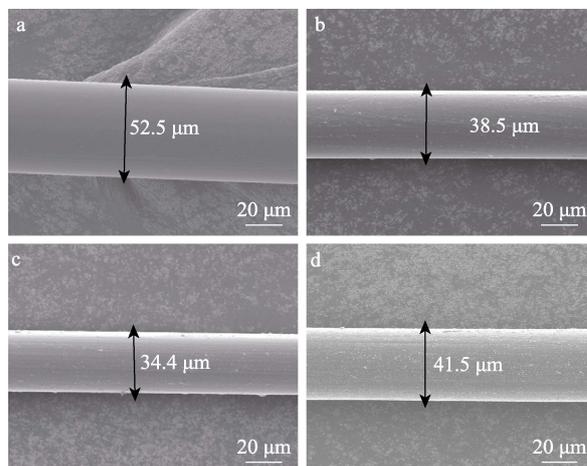
图 3 nano-ZnO 的粒径分布
Fig. 3 Particle size distribution of nano ZnO

从图 3 可以看出, nano-ZnO 平均直径约 38 nm, 粒径分布较均匀, 与上述相符。

2.2 ZnO/PA56 复合纤维的表征

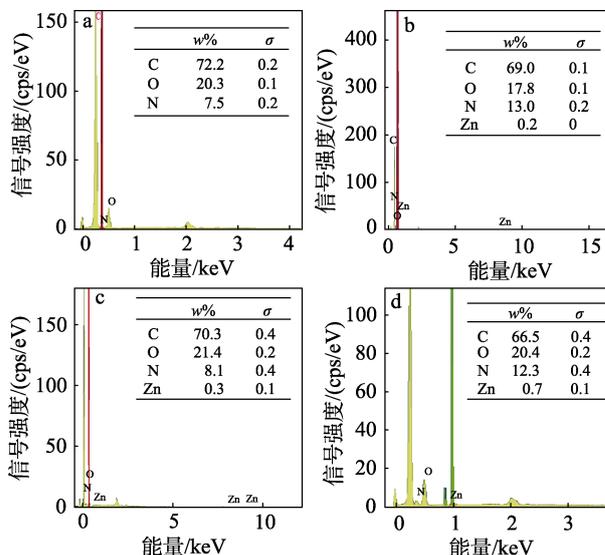
2.2.1 微观结构分析

图 4 为 PA56 和 ZnO/PA56 复合纤维的 SEM 图。



a—PA56; b—PA56-0.5; c—PA56-1.0; d—PA56-2.0
图 4 纤维样品的 SEM 图
Fig. 4 SEM images of fiber samples

图 5 为 ZnO/PA56 复合纤维的 EDS 图。



a—PA56; b—PA56-0.5; c—PA56-1.0; d—PA56-2.0; σ 为标准差
图 5 纤维样品的 EDS 图
Fig. 5 EDS spectra of fiber samples

从图 4、5 可以看出, PA56 表面光滑, 形貌良好, 纤维表面较多占比元素为 C、O 和 N (图 5a); 而 PA56-0.5 表面开始变得粗糙, 纤维表面除了 C、O、N 元素外, 还有质量分数为 0.2% 的 Zn 元素 (图 5b), 随着 nano-ZnO 质量分数的增加, PA56-1.0 和 PA56-2.0 表面粗糙度变化不大, 而 Zn 元素质量分数增加, 分别为 0.3% 和 0.7% (图 5c、d), 表明 nano-ZnO

浸出纤维表面, 将为纤维的抗菌性能提供条件。

2.2.2 纤维结构及性能分析

2.2.2.1 FTIR 分析

图 6 为 PA56 和 PA56-0.5 的 FTIR 谱图。

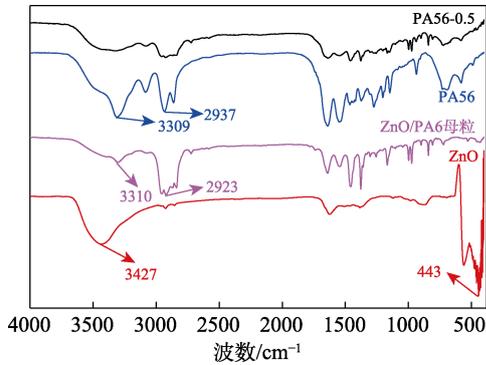


图 6 PA56 和 PA56-0.5 的 FTIR 谱图
Fig. 6 FTIR spectra of PA56 and PA56-0.5

从图 6 可以看出, nano-ZnO 在 443 cm^{-1} 处为 Zn—O 键的特征吸收峰, 3427 cm^{-1} 处对应 nano-ZnO 表面水中—OH 的伸缩振动, 来源于常温下金属氧化物表面的吸附水, 多数情况下水最终会解离生成—OH^[24]; PA56 纤维在 3309 和 2937 cm^{-1} 处为 N—H 键、—CH₂ 的伸缩振动吸收峰, ZnO/PA6 母粒在 3310 和 2923 cm^{-1} 处为 PA6 的 N—H 和—CH₂ 伸缩振动吸收峰, 而 PA56-0.5 和 PA56 的谱图基本一致, 并且 PA56-0.5 除了 ZnO 和尼龙的特征吸收峰外, 没有新吸收峰出现。这是因为, 无机 nano-ZnO 粒子自身没有可与纤维分子结构发生价键结合的基团, 只能镶嵌在纤维中, 不会影响纤维的分子结构, 说明 nano-ZnO 与 PA56 在熔融纺丝过程中只是物理共混, 未发生化学变化。

2.2.2.2 热性能分析

一般认为, 无机粒子在无机高分子共混体系中起异相成核作用, 会使复合体系的结晶温度升高。图 7 为 PA56 和 ZnO/PA56 复合纤维的 DSC 测试结果。

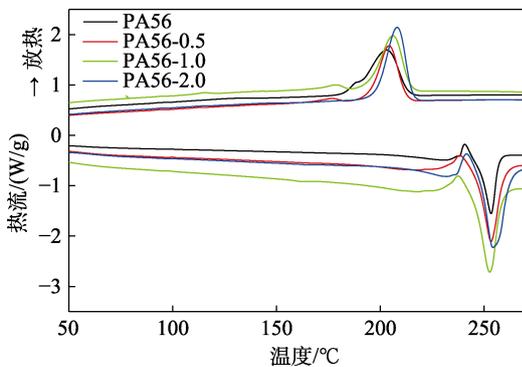


图 7 ZnO/PA56 复合纤维的 DSC 曲线
Fig. 7 DSC curves of ZnO/PA56 composite fibers
从图 7 可以看出, 随着 nano-ZnO 质量分数的增

加, ZnO/PA56 复合纤维的结晶温度逐渐升高, PA56 纤维和 PA56-0.5、PA56-1.0、PA56-2.0 的结晶温度分别为 202.8 、 203.9 、 206.0 和 $208.0\text{ }^{\circ}\text{C}$, 提高了 $1.1\sim 5.2\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

图 8 和表 2 为 PA56 和 ZnO/PA56 复合纤维的 TGA 测试结果。

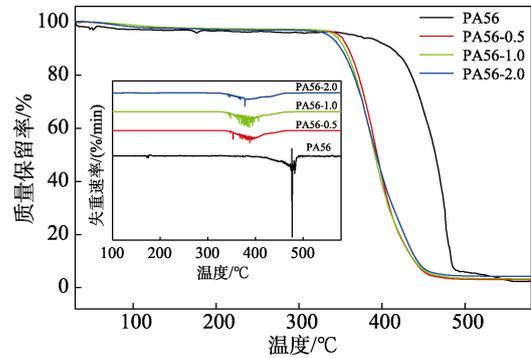


图 8 ZnO/PA56 复合纤维的 TGA 和 DTG 曲线
Fig. 8 TGA and DTG curves of ZnO/PA56 composite fibers

表 2 PA56 和 ZnO/PA56 复合纤维的热性能
Table 2 Thermal properties of PA56 and ZnO/PA56 composite fibers

热性能	纤维样品			
	PA56	PA56-0.5	PA56-1.0	PA56-2.0
最大失重温度/ $^{\circ}\text{C}$	477.14	388.20	387.82	378.62
残炭量/%	0.77	3.00	3.30	4.20

从图 8 和表 2 可以看出, PA56 的最大失重温度为 $477.1\text{ }^{\circ}\text{C}$, 残炭量为 0.77% , 而 PA56-0.5、PA56-1.0 和 PA56-2.0 最大失重温度分别为 388.20 、 387.82 和 $378.62\text{ }^{\circ}\text{C}$, 残炭量分别为 3.00% 、 3.30% 和 4.20% , 增加 $2.23\%\sim 3.43\%$ 。随着 nano-ZnO 质量分数的增加, 复合纤维残炭量逐渐增加。ZnO 在增强型基质上具有很强的催化活性^[25], 其加入会使复合体热稳定性降低, PA56-0.5、PA56-1.0 和 PA56-2.0 的最大失重温度比 PA56 ($477.14\text{ }^{\circ}\text{C}$) 降低 $88.94\sim 98.52\text{ }^{\circ}\text{C}$; 而此温度对纤维的使用性能影响较小, 因此并不影响加工。

2.2.2.3 XRD 分析

图 9 为 PA56 和 ZnO/PA56 复合纤维的 XRD 谱图。

从图 9 可以看出, 当 nano-ZnO 质量分数从 0.5% 增至 2.0% 时, ZnO 和 PA56 混合均比较均匀, 并未出现共混物熔融曲线的双峰特性。PA56 在 $2\theta=21.22^{\circ}$ 和 22.36° 有较强的衍射峰, 表明 PA56 晶体中有 α 晶型的存在^[26]。PA56-0.5、PA56-1.0 和 PA56-2.0 分别在 $2\theta=21.18^{\circ}$ 、 21.16° 和 21.11° 出现衍射峰, 比 PA56 的稍微偏移。这是因为, nano-ZnO 的加入使衍射角变小, 晶格尺寸变大。另外, PA56 结晶峰平

缓, PA56-0.5 和 PA56-1.0 的结晶峰较为尖锐且峰强较高, 而 PA56-2.0 的结晶峰变得较为平缓, 峰强降低, 说明 nano-ZnO 适量添加可以提高复合纤维的结晶度。

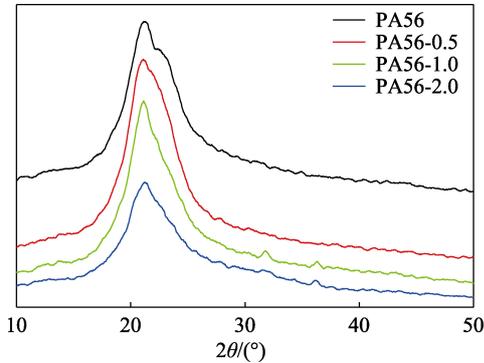


图 9 ZnO/PA56 复合纤维的 XRD 谱图
Fig. 9 XRD patterns of ZnO/PA56 composite fibers

图 10 为 PA56 和 ZnO/PA56 复合纤维的 WAXS 和取向度 (fs) 测试结果。

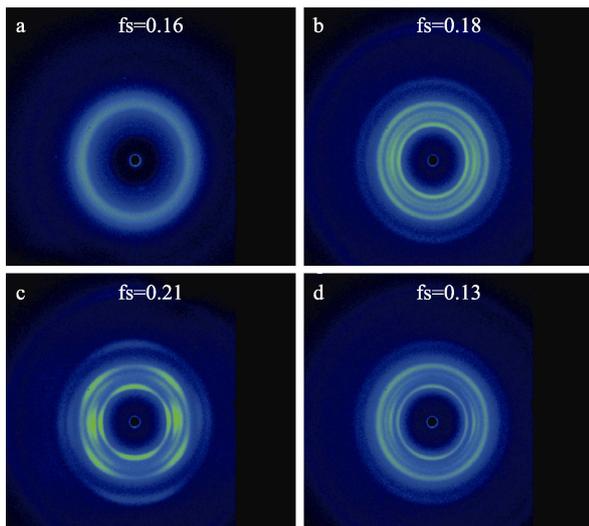


图 10 ZnO/PA56 复合纤维的 WAXS 谱图
Fig. 10 WAXS spectra of ZnO/PA56 composite fibers

从图 10 可以看出, PA56 结晶差、取向度较差, PA56-0.5、PA56-1.0 结晶和取向度逐渐变好, 而 PA56-2.0 结晶、取向度都较差。这是因为, 少量的 nano-ZnO 在聚合物 (PA56-0.5、PA56-1.0) 中不仅有成核作用, 还能促进晶体生长, 对聚合物的结晶有加速作用, 可改善分子链的规整性, 所以取向度提升; 而随着 nano-ZnO 质量分数的增加 (PA56-2.0), 其在聚合物中分散性会变差, 将阻碍链段运动, 导致结晶、取向度降低, 但是成核作用仍存在, 所以结晶性仍高于 PA56。

2.2.3 力学性能分析

表 3 为 PA56 和 ZnO/PA56 复合纤维力学性能测

试结果。

表 3 PA56 和 ZnO/PA56 复合纤维力学性能
Table 3 Mechanical properties of PA56 and ZnO/PA56 composite fibers

纤维样品	力学性能		
	断裂强度/ (cN/dtex)	断裂伸长率/ %	弹性模量/ (cN/dtex)
PA56	3.47	62.80	8.54
PA56-0.5	3.32	56.64	8.11
PA56-1.0	3.22	74.18	7.47
PA56-2.0	3.06	59.05	7.38

从表 3 可以看出, PA56 的断裂强度为 3.47 cN/dtex, 而 PA56-0.5、PA56-1.0 和 PA56-2.0 的断裂强度分别为 3.32、3.22 和 3.06 cN/dtex。可见, 随着 nano-ZnO 质量分数的增加, ZnO/PA56 复合纤维的断裂强度下降, 与 PA56 相比, 下降了 4.3%~11.8%, 这是因为, 纤维中的 nano-ZnO 导致纤维拉伸时应力不均匀, 存在应力集中点。随着 nano-ZnO 质量分数的增加 ZnO/PA56 复合纤维的弹性模量逐渐减小, 表明纤维刚性减小, 柔韧性增大。

2.2.4 抗菌性能分析

图 11 为 PA56 和 ZnO/PA56-0.5 复合纤维抗菌测试结果。

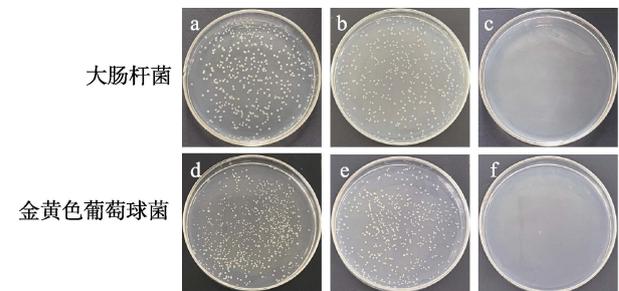


图 11 ZnO/PA56 复合纤维抗菌性能照片
Fig. 11 Photos of antibacterial property of ZnO/PA56 composite fibers

从图 11 可以看出, PA56-0.5 对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌的抑制能力明显强于 PA56 和 NaCl。经计算, PA56 对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌具有 25% 和 41% 的抑制率。而 PA56-0.5 对两者的抑制率均为 100%, 表明 PA56-0.5 具有优异的抗菌性。

图 12 为 PA56 和 ZnO/PA56 复合纤维导热性测试结果。

从图 12 可以看出, PA56 在 0~50 s 的表面温度分别为 48.6、80.2、103.0、114.0、121.0 和 121.0 °C, 最高温度为 121.0 °C, 而 PA56-0.5、PA56-1.0、PA56-2.0 的最高温度可达 137.0、136.0 和 128.0 °C。

PA56-2.0 最高温度略低于 PA56-0.5 和 PA56-1.0 的原因可能是, nano-ZnO 质量分数过大引起团聚, 导致传热不均匀。

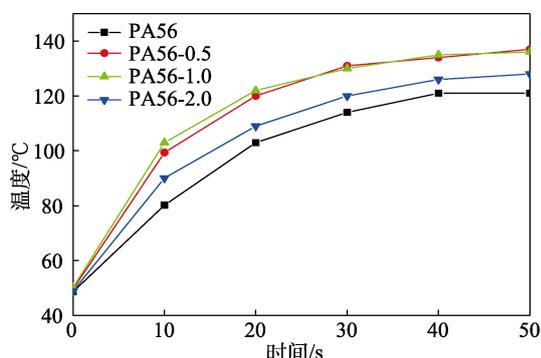


图 12 ZnO/PA56 复合纤维的导热性能

Fig. 12 Heat-conducting property of ZnO/PA56 composite fibers

表 4 为 PA56 和 ZnO/PA56 复合纤维抗紫外老化性测试结果。

表 4 PA56 和 ZnO/PA56 复合纤维抗紫外老化性

Table 4 UV aging resistance of PA56 and ZnO/PA56 composite fibers

辐照时间/h	断裂强度/(cN/dtex)			
	PA56	PA56-0.5	PA56-1.0	PA56-2.0
0	3.47	3.32	3.22	3.06
20	2.18	2.05	2.66	1.98
40	2.18	1.60	2.07	1.58
60	2.13	1.53	1.50	1.56
80	1.58	1.37	1.47	1.21
100	1.09	1.07	1.05	1.19
120	1.02	1.05	1.00	1.01
140	0.70	0.89	0.86	0.92

从表 4 可以看出, 经过 140 h 照射后, PA56 的断裂强度由 3.47 cN/dtex 下降到 0.70 cN/dtex, 下降率 79.8%; 而 PA56-0.5、PA56-1.0 和 PA56-2.0 由原来 3.32、3.22 和 3.06 cN/dtex 分别下降到 0.89、0.86 和 0.92 cN/dtex, 下降率为 73.2%、73.3% 和 69.9%, 低于 PA56 的断裂强度下降率 (79.8%), 其中, PA56-2.0 断裂强度下降率 (69.9%) 比 PA56 (79.8%) 低 9.9%。这是因为, nano-ZnO 具有很强的吸收紫外线能力, 对 ZnO/PA56 复合纤维起到很好的抗紫外效果。

3 结论

本文制备了一种具有抗菌、导热和抗紫外老化功能的 ZnO/PA56 复合纤维。结论如下:

(1) 制备的 ZnO/PA6 母粒中, nano-ZnO 均匀

分布在 PA6 基体内部, 两者未发生相分离, 相容性较好; ZnO/PA56 复合纤维中, nano-ZnO 与 PA56 是物理共混, 没有发生化学键的结合。

(2) nano-ZnO 的添加明显提高了 ZnO/PA56 复合纤维的结晶度和结晶温度, 增加了残炭量, 与 PA56 相比, 质量分数为 0.5%、1.0% 和 2.0% 的 ZnO/PA56 复合纤维 (PA56-0.5、PA56-1.0 和 PA56-2.0) 的结晶温度提高了 1.1~5.2 °C; 残炭量增加 2.23%~3.43%。

(3) 适量的 nano-ZnO 在聚合物 (PA56-0.5、PA56-1.0) 中不仅有成核作用, 还能促进晶体生长, 对聚合物的结晶有加速作用, 可改善分子链的规整性, 所以 PA56-0.5、PA56-1.0 的取向度 (0.18 和 0.21) 比 PA56 (0.16) 明显提升。

(4) nano-ZnO 的添加降低了 ZnO/PA56 复合纤维热稳定性, 导致纤维拉伸时应力不均匀, 存在应力集中点。PA56-0.5、PA56-1.0 和 PA56-2.0 的最大失重温度比 PA56 (477.1 °C) 降低了 88.94~98.52 °C; 相比 PA56 的断裂强度 (3.47 cN/dtex), PA56-0.5、PA56-1.0 和 PA56-2.0 的断裂强度降至 3.32、3.22 和 3.06 cN/dtex。

(5) nano-ZnO 明显提升了复合纤维的抗菌性、导热性和抗紫外线能力。PA56-0.5 对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌的抑制率均为 100%, 明显优于 PA56 对两者的 25% 和 41% 的抑制率; PA56-0.5、PA56-1.0、PA56-2.0 在加热 50 s 时温度可达 137.0、136.0 和 128.0 °C, 优于 PA56 的 121.0 °C; 140 h 紫外光辐照后, PA56-0.5、PA56-1.0 和 PA56-2.0 的断裂强度下降率分别为 73.2%、73.3% 和 69.9%, 要低于 PA56 的断裂强度下降率 (79.8%), nano-ZnO 具有很强的吸收紫外线能力, 对 ZnO/PA56 复合纤维起到很好的抗紫外效果。

本文为改善生物基 PA56 纤维的综合性能采取的添加 nano-ZnO 的方法, 可以为同类材料的性能提升提供一定参考。

参考文献:

- [1] GLEISSNER C, BIERMAIER C, BECHTOLD T, *et al.* Complexation-mediated surface modification of polyamide-66 textile to enhance electroless copper deposition[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2022, 288: 126383.
- [2] RAMEZANI-DANA H, GOMINA M, BRÉARD J, *et al.* Experimental investigation of the mechanical behavior of glass fiber/high fluidity polyamide-based composites for automotive market[J]. *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, 2021, 40(21/22): 827-844.
- [3] SHAKIBA M, REZVANI GHOMI E, KHOSRAVI F, *et al.* Nylon-A material introduction and overview for biomedical applications[J]. *Polymers for Advanced Technologies*, 2021, 32(9): 3368-3383.
- [4] VAN DEN OEVER M, MOLENVELD K. Replacing fossil based plastic performance products by bio-based plastic products-Technical feasibility[J]. *New Biotechnology*, 2017, 37: 48-59.

(下转第 2188 页)