http://pmse.scu.edu.cn

土埋条件下生物基锦纶56与锦纶6纤维的老化行为

李宏伟[1]，王 刚[1]，吴雅楠[1]，郝新敏[2]，郭亚飞[2]
(1. 北京服装学院 材料设计与工程学院，北京 100029；2. 军事科学院系统工程研究院军需工程技术研究所，北京 100029)

摘要：为探究生物基锦纶56与锦纶6纤维在土壤填埋条件下是否会发生老化甚至降解，研究了土壤填埋时间、水分输入量和活性污泥含量对织物性能的影响。结果表明，在室温、不含活性污泥的土壤中填埋老化40周后，生物基锦纶56织物降强率小于15%；在室温、含50%活性污泥和0.5 L/d水分输入量的条件下，生物基锦纶56织物在土埋16周后强力下降约35%，进一步增加土埋时间（到40周）、活性污泥含量和输水量，织物强力不再降低。老化后纤维表面出现明显的刻蚀和凹陷，结晶度增加了3%～6%，表明老化过程主要发生在纤维的无定形区。石油基锦纶6织物在相同实验条件下，强力下降均低于9%，表明生物基锦纶56纤维更容易在土埋条件下发生老化现象。

关键词：生物基锦纶56；锦纶6；老化；土壤填埋；活性污泥
中图分类号：TQ342+.1 **文献标识码：**A **文章编号：**1000-7555（2023）08-0120-06

锦纶具有强度高、耐磨性好等优点，是一类重要的纺织材料，在民用服装、工业用布和国防等领域有着广泛的应用。根据生产原料的不同，锦纶可分为石油基和生物基两大类。锦纶6（PA6）是石油基锦纶的典型代表，2018年，国内锦纶产量达到537万吨，其中PA6占比约为84%，处于优势地位[1]。对于生物基锦纶，锦纶56受到了重点关注。生物基锦纶56（PA56）由生物发酵制得的戊二胺与石油基己二酸通过共聚生成，其分子结构和官能团与PA6相似[2]，同时具有更好的亲水性、更高的长丝回潮率和酸性染料上染率，在纺织领域有着良好的应用前景[3~4]。

随着锦纶用量的增加和人们对环境的重视，废弃锦纶的处理问题近年来亦逐渐受到关注。土壤填埋是处理废弃纺织品的一种重要方法。土壤中含有大量稳定共生的生物菌群，且土壤的性质相对稳定，能够促使纤维或织物发生老化。此外，在填埋时也可添加一定数量的活性菌群，使土壤中所含菌群数量可控增长，从而提高菌群的活跃程度和老化降解的效率[5,6]。作为应用广泛的一类纺织材料，目前关于锦纶老化和降解性能的研究较少，其能否在土壤掩埋条件下发生老化甚至降解，以及在老化过程中结构性能如何变化等多方面问题还有待深入探讨。

本文以生物基PA56和石油基PA6织物为研究对象，重点考察了在实验室受控条件下，经土壤填埋老化后，2种织物在力学性能、微观表面、官能团及纤维结晶度方面的变化和差异，为废旧锦纶规模化填埋治理提供理论和技术支撑。

1 实验部分

1.1 原材料

生物基PA56与石油基PA6的平纹织物：绿色还原染料染色，克重分别为66.5 g/m^{2}和98.4 g/m^2，由军事科学院系统工程研究院军需工程技术研究所提供；中性和酸性土壤：过100 mesh标准筛，由博兴花卉绿色植物物资基地提供；好氧活性污泥：固含量10%，由山东华能金昊环境工程有限公司提供。

1.2 老化实验

在实验前，按照织物经、纬向剪取长、宽为36

doi:10.16865/j.cnki.1000-7555.2023.0183
收稿日期：2022-11-02
基金项目：国家自然科学基金资助项目（U1808211）；辽宁省重大科技专项（2019JH1/10100010）
通讯联系人：郝新敏，主要从事功能纺织材料研究，E-mail: xminhao@126.com

cm×25 cm 的生物基 PA56、PA6 织物各 27 块，在 105 ℃干燥 3 h 至织物保持恒量。同时，为了保证土壤的保水性，给织物提供适宜老化的环境，选择酸性土壤和中性土壤按照质量比 1∶1 的比例进行混合。同时，将土壤颗粒筛分至 1 mm 大小，去除植物残余和石子等惰性杂质，以排除有机物杂质的干扰。

取 3 kg 混合土壤置于塑料箱中，在土层下 5 cm 处埋入实验织物，根据 Tab.1 设计调节土壤水分输入量（高输水 1 L/d、低输水 0.5 L/d、间断输水），对间断输水的老化实验盒每 5 天输送 1 L 水，使土壤仅保持湿润状态。加入不同质量分数（0，30%，50%）的好氧活性污泥，在室温充分搅拌并静置 24 h 后开始老化试验。实验条件如 Tab.1 所示。

Tab. 1　Experimental conditions of soil aging

Number	Water usage/(L·d^{-1})	Activated sludge/%
S1	0	0
S2	0	30
S3	0	50
S4	0.5	0
S5	0.5	30
S6	0.5	50
S7	1	0
S8	1	30
S9	1	50

1.3　测试与表征

1.3.1　力学性能测试：参照国标 GB/T 3923.1-2013，用电子织物强力仪（HD026N，南通宏大实验仪器有限公司）对老化后的织物试样进行拉伸试验，测试时样品夹距 200 mm，拉伸速度 10 mm/min，每个样品测 3 个平行样后取平均值。通过老化处理前织物的断裂强力（$F1$）及处理后的断裂强力（$F2$）计算织物的降强率（S）

$$S = \frac{F1 - F2}{F1} \quad (1)$$

1.3.2　表面形貌表征：通过扫描电子显微镜（JSM-6360LV，日本电子株式会社）观察纤维样品在老化前后的表面形态变化。测试电压为 20 kV，样品在测试前进行喷金处理。

1.3.3　红外光谱分析：利用傅里叶变换红外光谱仪（NEXUS670 型，美国 NICOLET 公司）对样品的官能团进行分析，采用衰减全反射模式，波数范围 500～4500 cm^{-1}，分辨率 4 cm^{-1}。

1.3.4　X 射线衍射分析：利用 X 射线衍射仪（D8DSCOVER，德国布鲁克公司）对所制备的样品进行结构分析，根据衍射峰的特征分析物质的结构变化。主要参数设定为，Cu 靶 Kα 射线，管电压 4 kV，管电流 50 mA，扫描范围 5°～45°，扫描速度 5 (°)/min。样品的结晶度通过 XRD 衍射曲线计算得到（见式(2)[7]）

$$X_c = I_c/(I_c + I_{amor}) \quad (2)$$

式中：X_c ——结晶度；I_c——结晶衍射峰的总积分强度；I_{amor}——无定形峰的积分强度。

2　结果与讨论

2.1　锦纶在受控土壤条件下老化后的力学性能

Fig.1 为生物基 PA56 织物在不同土壤环境下老化后的力学性能变化趋势图。由 Fig.1 可知，在不含有活性污泥的 S1（间断输水）、S4（低输水）、S7（高输水）土壤条件下，老化后生物基 PA56 织物降强率均小于 12%。在添加活性污泥后，织物降强率在 10～24 周后均超过了 30%且保持相对恒定。其中，在低输水-活性质量分数为 50%的土壤条件（S6）下

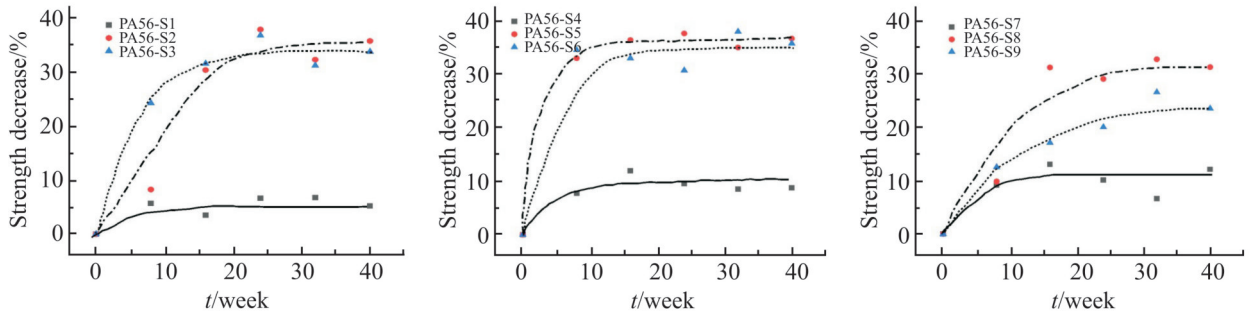


Fig. 1　Trend of mechanical properties of bio-based nylon 56 fabric after accelerated aging in different soil environments

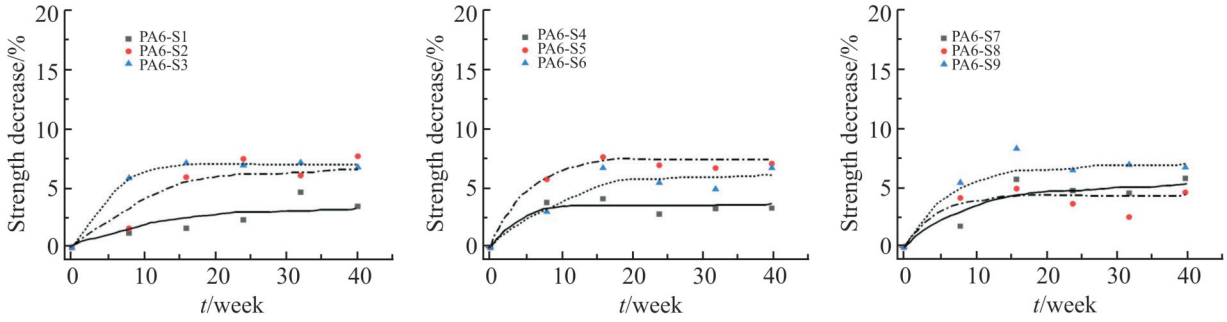


Fig. 2 Trend of mechanical properties of petroleum-based nylon 6 fabrics after aging in different soil environments

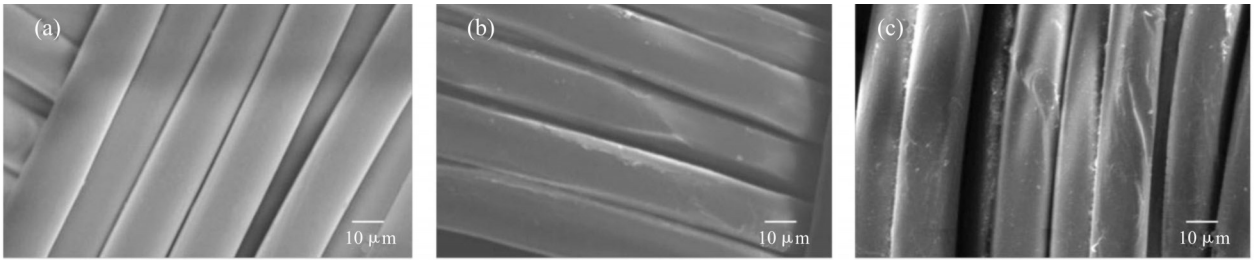


Fig. 3 Surface morphology of PA56

(a): before aging; (b): low water delivery - no activated sludge soil condition (S4);
(c): low water delivery - 50% mass fraction activated sludge soil condition (S6)

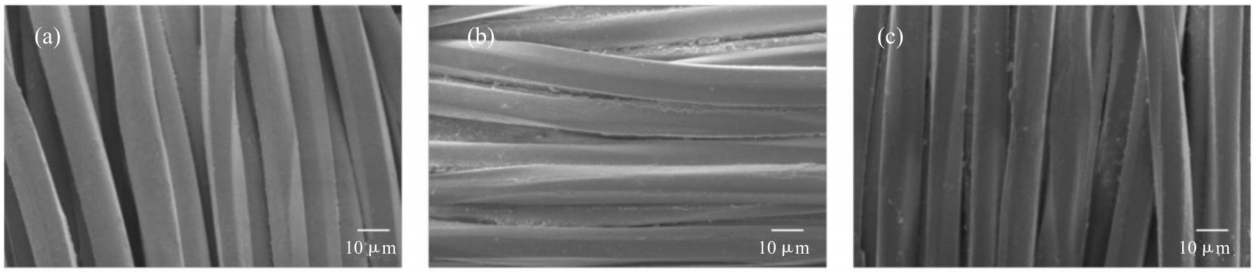


Fig. 4 Surface morphology of PA6

(a): before aging; (b): low water delivery - no activated sludge soil condition (S4);
(c): low water delivery - 50% mass fraction activated sludge soil condition (S6)

老化40周（PA56-S6-40）后，PA56织物的降强率达到最高值38%，说明活性污泥能够促进生物基PA56的老化；但当高输水量（S7-S9）时，织物的降强率低于对应的间断输水和低输水条件，这是由于用水量过大，体系中各活性物质的浓度被稀释，水的渗透沉降也会冲走部分活性污泥，使作用于织物的活性污泥量减少造成的。Fig.2为PA6织物在不同土壤环境下老化后的力学性能变化趋势图。可以看出PA6织物在所有土壤条件下经过老化后，织物降强率均低于9%，说明PA6难以在土壤中老化，即使加入活性污泥也不能促进其老化。

对比2种织物的降强率变化，可知生物基PA56织物比PA6织物更容易发生老化行为，但一段时间后其降强率不再增加，说明微生物对其老化降解能力有限，无法使织物完全失去力学性能。

2.2 微观形貌分析

Fig.3为老化前后生物基PA56纤维的表面形貌图。从图中可以看出，老化前纤维是表面光滑、结构均匀的圆柱体结构。在低输水-不含有活性污泥土壤条件（S4）下老化40周后，生物基PA56纤维表面未发生显著变化；而在低输水-质量分数50%活性污泥土壤条件（S6）下老化40周后，纤维表面出现明显的刻蚀和凹陷，表明活性污泥中的微生物对生物基PA56的老化具有促进作用。Fig.4为老化实验前后PA6纤维的表面形貌图，可以看出老化前纤维表面光滑、呈圆柱体或棱柱体结构。在增加输水量或

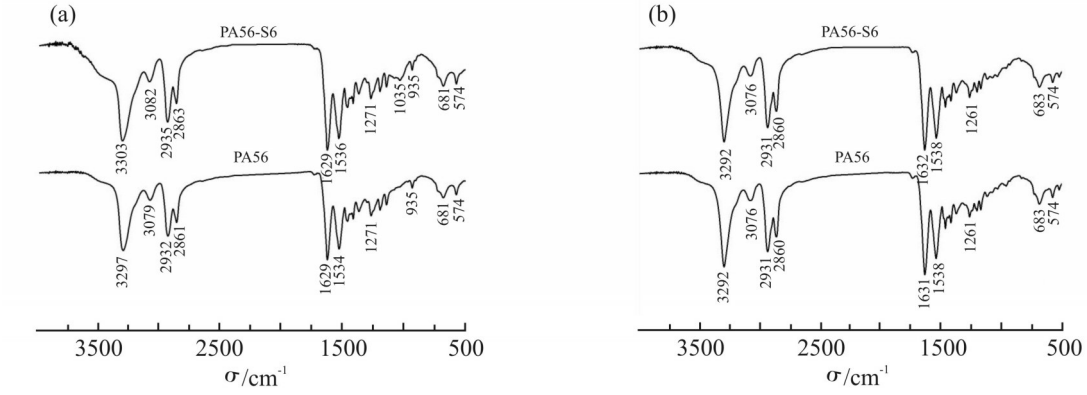


Fig. 5 Infrared spectra of nylon fibers

(a): PA56 before and after aging under low water delivery - soil containing 50% mass fraction of activated sludge (S6);
(b): PA6 before and after aging under low water delivery - soil containing 50% mass fraction of activated sludge (S6)

Tab. 2 Crystallinity(X_c) of PA56 and PA6 after different soil aging time

Ageing time/weeks	0	8	16	24	32	40
X_c of PA56-S6/%	50	51	52	52	54	56
X_c of PA6-S6/%	49	49	50	49	51	51

添加活性污泥老化40周后，纤维的表面形貌也没有发生显著变化，表明活性污泥并不能有效促进其老化，和纤维降强率的结果相一致。

由上述纤维老化前后的表面形貌图可知，活性污泥对生物基PA56纤维的老化具有促进作用，且这种作用主要发生在纤维的表面。其机理是由于活性污泥中的微生物在参与纤维老化降解时，会产生一种具有氧化性和水解性的外切酶，进而使纤维发生催化解聚，这也是纤维力学性能发生显著下降的原因[8~10]。由于细胞外酶不能穿透纤维，因此只作用于纤维表面，从而出现了表面侵蚀现象。

2.3　红外分析

Fig.5(a)为PA56原样及采用低输水-含质量分数为50%活性污泥土壤条件（S6）对生物基PA56老化40周后样品的红外谱图。其中，波数为3303 cm^{-1}的峰归属为N—H伸缩振动峰，波数1536 cm^{-1}和3082 cm^{-1}的峰分别为N—H面内变形振动和变形振动的倍频峰，2935 cm^{-1}和2863 cm^{-1}处的峰分别为CH_2的反对称和对称伸缩振动峰[11,12]，由图对比可以看出，在老化后上述峰分别向高波数方向移动，即发生了一定程度的蓝移。

此外，在波数1035 cm^{-1}处出现1个新的特征峰，归属为脂肪胺C—N的伸缩振动峰[13]，同时，在老化后，PA56在约3303 cm^{-1}处的峰峰强有一定程度的增加，表明游离N—H伸缩振动的增强[12]，因此推测纤维在老化过程中可能发生了酰胺键的水解反应，使得氢键生成的机会增加，并促使N—H和CH_2等峰的蓝移。

Fig.5(b)为PA6原样及采用低输水-含质量分数为50%活性污泥土壤条件（S6）对PA6老化40周后的样品的红外谱图。通过对比可以看出，PA6老化后的N—H伸缩振动峰和倍频峰位置以及N—H变形振动峰位置和强度等均未发生明显的位移，表明在土壤条件下老化40周后的PA6纤维并未发生明显的化学结构变化。

2.4　X射线衍射分析

利用X射线衍射分析在低输水-含质量分数为50%活性污泥土壤条件（S6）下老化40周后的2种织物的结构变化（Fig.6）。从Fig.6(a)可以看出，老化后的生物基PA56纤维的衍射角未发生变化，根据谱图计算不同老化时间的结晶度如Tab.2所示，PA56-S6在老化40周后结晶度由初始的50%增加至56%。结合上文纤维的微观形貌和红外谱图的变化，推测主要是由于在老化前期，微生物还没有附着，未对生物基PA56纤维造成明显影响，到中期生物外切酶进入纤维表面的无定形区后，水解了

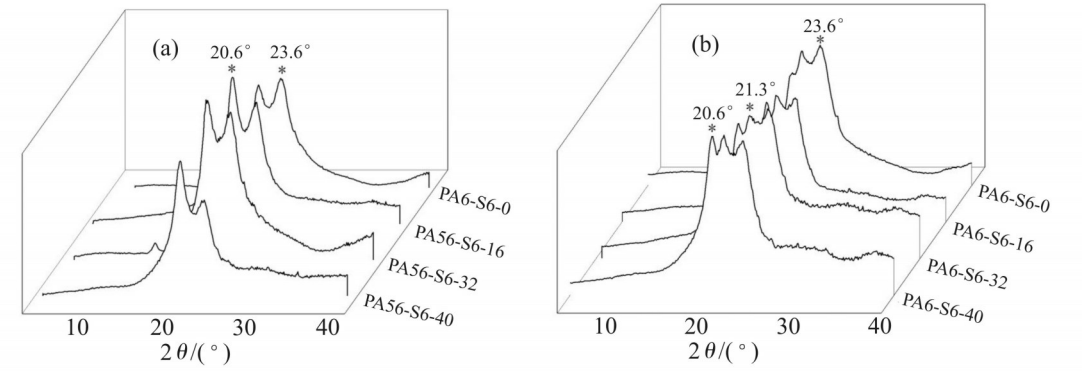


Fig. 6 XRD patterns of nylon fibers

(a): PA56 before and after aging under low water delivery - soil containing 50% mass fraction of activated sludge (S6);
(b) PA6 before and after aging under low water delivery - soil containing 50% mass fraction of activated sludge (S6)

部分分子链，使得纤维的无定形区减少，结晶区占比增大[14,15]。但生物酶对生物基PA56的侵蚀水解多发生在织物表面，水解程度有限，也就使得在40周的老化周期内，生物基PA56织物的降强率仅有38%，且从20周开始织物的降强率增长缓慢，28周后基本维持不变。

Fig.6(b)为PA6纤维老化前和在低输水-含质量分数为50%活性污泥的土壤条件（S6）条件下，老化后织物的X射线衍射结果。可以看出，老化前PA6纤维的衍射峰在20.6°，21.3°和23.6°处，分别对应于PA6的(200)，(001)，(002)/(202)晶面[16]，但20.6°处的衍射峰并不明显，随老化时间延长，衍射角20.6°衍射峰强度逐渐明显。通过谱图计算发现，在老化40周后PA6-S6的结晶度仍在50%左右，变化不明显，表明在土壤老化条件下PA6纤维的无定形区没有发生显著水解和晶区转变。同时，在纤维表面没有明显的侵蚀痕迹，织物力学性能降低也不明显，因此可以推断其在土壤环境中难以发生老化和降解。

3 结论

（1）在室温、不含活性污泥的土壤中填埋老化40周后，生物基PA56织物降强率小于15%；在相同的土埋条件下，PA6织物的强力下降低于9%。

（2）在含50%活性污泥土壤和0.5 L/d水分输入量的条件下，生物基PA56织物在填埋老化16周后，其强力下降了35%左右，但继续增加时间强力没有进一步降低；活性污泥能够促进生物基PA56在土壤中的老化，但40周内也无法使织物完全丧失力学性能。在相同的土埋条件下，PA6织物的强力下降仍低于9%，表明生物基PA56织物更容易在土埋条件下发生老化现象。

（3）土埋老化后，生物基PA56织物样品经扫描电镜研究发现纤维表面出现明显的刻蚀和凹陷，红外谱图分析发现在1035 cm^{-1}处出现新的脂肪胺C—N特征峰，X射线衍射结果表明老化后结晶度有所增加，说明老化主要发生在纤维的无定形区；PA6纤维的无定形区没有发生显著水解和晶区转变，在纤维表面没有明显的侵蚀痕迹，织物力学性能降低也不明显，PA6在土壤环境中难以发生老化和降解。

参考文献：

[1] 王佳臻, 蒯平宇, 刘会敏, 等. 国内锦纶6、锦纶66产业的发展现状[J]. 合成纤维, 2021, 50(3): 8-11.
Wang J Z, Kuai P Y, Liu H M, *et al*. Development status of nylon 6 and nylon 66 in China[J]. Synthetic Fiber in China, 2021, 50(3): 8-11.

[2] 郭亚飞, 郝新敏, 李岳玲,等. 生物基锦纶56与锦纶6,锦纶66纤维结构和性能对比研究[C]// 2014年"中国化学纤维工业协会•恒逸基金"优秀学术论文研讨会. 天津: 中国纺织工程学会&中国化学纤维工业协会, 2014.

[3] 赵霞霞,张建国,周杰. 生物基锦纶织物染色性能探究[J]. 染整技术, 2021, 43(4): 33-36.
Zhao X X, Zhang J G, Zhou J. Research on the dyeing properties of bio-based nylon fabric[J]. Dyeing and Finishing Technology, 2021, 43(4): 33-36.

[4] 张晨, 王学利, 黄莉茜,等. 低速纺生物基聚己二酸戊二胺长丝的性能[J]. 东华大学学报: 自然科学版, 2016, 42(2): 198-203.
Zhang C, Wang X L, Huang L Q, *et al*. Properties of biological based poly(adipic acid-1,5-diaminopentane) fibers with low speed spinning[J]. Journal of Donghua University: Natural Science Edition, 2016, 42(2): 198-203.

[5] Tokiwa Y, Calabia B. Biodegradability and biodegradation of poly (lactide)[J]. Applied Microbiology and Biotechnology, 2006, 72: 244-251.

[6] Jain K, Madhu G, Bhunia H, *et al*. Physico- mechanical characterization and biodegradability behavior of polypropylene/ poly(L- lactide) polymer blends[J]. Journal of Polymer Engineering, 2015, 35: 179-181.

[7] 杨博, 李琦, 李晓露, 等. 右旋聚乳酸-己内酯无规共聚物对左旋聚乳酸/聚己内酯共混物的结构调控和性能[J]. 高分子材料科学与工程, 2019,35(4): 79-86.
Yang B, Li Q, Li X L, *et al*. Effect of poly(D- lactide)- r- poly(ε- caprolactone) random copolymer on structure regulation and properties of poly(L- lactide)/poly(ε- caprolactone) blends[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2019,35(4): 79-86.

[8] Dharmalingam S, Hayes D, Wadsworth L, *et al*. Soil degradation of polylactic acid polyhydroxyalkanoate- based nonwoven mulches[J]. Journal of Polymers & the Environment, 2015, 23: 302-315.

[9] Dharmalingam S. Biodegradation and photodegradation of polylactic acid and polylactic acid/polyhydroxyalkanoate blends nonwoven agricultural mulches in ambient soil conditions[D]. Knoxville: University of Tennessee, 2014: 13-48.

[10] Hermanova S, Smejkalova P, Merna J, *et al*. Biodegradation of waste PET based copolyesters in thermophilic anaerobic sludge [J]. Polymer Degradation and Stability, 2015, 111: 176-184.

[11] 李洪. 傅立叶红外光谱 (ATR) 法鉴别锦纶 6 和锦纶 66[J]. 合成材料老化与应用, 2020, 49(1): 53-54.
Li H. Identification of nylon 6 and nylon 66 with fourier transform infrared spectroscopy(ATR) [J]. Synthetic Materials Aging and Application, 2020, 49(1): 53-54.

[12] 杨婷婷, 高远博, Mutua F, 等. 温度对生物基聚酰胺 56 氢键的影响[J]. 东华大学学报(自然科学版), 2020, 46(2): 237-242.
Yang T T, Gao Y B, Mutua F, *et al*. Effect of temperature on hydrogen bond of bio-based polyamide 56[J]. Journal of Donghua University: Natural Science Edition, 2020,46(2): 237-242.

[13] Valente N, Carrott P, Ribeiro C, *et al.* Preparation and modification of activated carbon fibres by microwave heating[J]. Carbon, 2004, 42: 1309-1314.

[14] Sadia M, Shah A, Auras R. Isolation and characterization of bacteria capable of degrading poly(lactic acid) at ambient temperature[J]. Polymer Degradation and Stability, 2017,144: 392-400.

[15] Octavio G, Bordel S, Le- brero R, *et al*. Inspired by nature: microbial production, degradation and valorization of biodegradable bioplastics for life- cycle- engineered products[J]. Bio-Technology Advances, 2021, 2: 107772.

[16] 尹宏杰, 王松博, 宋园园, 等. 碳纤维增强共聚酰胺 6-66 复合材料的制备及性能[J]. 高分子材料科学与工程, 2021, 37(10): 53-61.
Yin H J, Wang S B, Song Y Y, *et al*. Fabrication and properties of carbon fiber reinforced copolyamide 6-66 composites[J].Polymer Materials Science & Engineering, 2021, 37(10): 53-61.

Aging Behavior of Bio-Based Nylon 56 and Nylon 6 Fiber Under Soil-Buried Conditions

Hongwei Li[1], Gang Wang[1], Yanan Wu[1], Xinmin Hao[2], Yafei Guo[2]

(1. *School of Materials Design & Engineering, Beijing Institute of Fashion Technology, Beijing* 100029, *China*; 2. *Institute of Quartermaster Engineering & Technology, Systems Engineering Institute, Academy of Military Sciences, Beijing 100029, China*)

ABSTRACT: In order to explore whether bio-based nylon 56 and nylon 6 will age or even degrade under the condition of soil burial, the effects of burial time, water input and activated sludge content on fabric properties were studied. The results show that after 40 weeks of aging in soil without activated sludge at room temperature, the strength reduction of bio-based nylon 56 fabric is less than 15%. Under the conditions of room temperature, 50% activated sludge and 0.5 L/d water input, the strength of the bio- based nylon 56 fabric is decreased by about 35% after 16 weeks. With the further increase of buried time, activated sludge content and water input, the fabric strength no longer decreases. After aging, obvious etching appears on the surface of the fibers, the crystallinity is increased by 3% to 6%, indicating that the aging process mainly occurs in amorphous region. Under the same experimental conditions, the strength of petroleum- based nylon 6 fabric decreases less than 9%, indicating that biological-based nylon 56 fabric is more prone to aging under the condition of soil burial.

Keywords: biological nylon 56; nylon 6; aging; soil burial; activated sludge