http://pmse.scu.edu.cn

氧化锌/Lyocell复合纤维的制备及性能

高 敏[1]，程春祖[1,2]，徐中凯[1]，赵庆波[1]，郭翠彬[1]，李 婷[1]，徐纪刚[1]，程博闻[2]

（1. 中国纺织科学研究院有限公司 生物源纤维制造技术国家重点实验室，北京 100025；
2. 天津科技大学 天津市制浆造纸重点实验室，天津 300457）

摘要：为实现纳米氧化锌与Lyocell纤维素溶液的共混纺丝，以N-甲基吗啉-N-氧化物（NNMO）水溶液作为分散介质，制备了NMMO基高分散型纳米氧化锌分散液。在此基础上，进一步通过原液共混工艺及干湿法纺丝工艺制备了不同氧化锌含量的氧化锌/Lyocell复合纤维。采用旋转流变仪、纳米粒度仪、光学显微镜、扫描电镜、透射电镜、X射线衍射仪、热重分析仪和纤维强伸度仪分别研究了纳米氧化锌的添加对Lyocell纤维素溶液的流变性能及对复合纤维结构与性能的影响。结果表明，经研磨分散后纳米氧化锌颗粒表面的Zeta电位值由－19.1 mV提升至－42 mV，与Lyocell纤维素溶液相容性较好；纳米氧化锌的添加提高了Lyocell纤维的热稳定性，当纳米氧化锌的质量分数为1%时，氧化锌/Lyocell复合纤维的初始分解温度较普通Lyocell纤维提高了26 ℃，断裂强度及初始模量分别提高了8.6%和10.4%；该复合纤维对大肠杆菌、金黄色葡萄球菌和白色念珠菌的抗菌率均在99%以上，洗涤20次后抗菌率无变化，具备优异的抗菌性能。

关键词：纳米氧化锌；共混纺丝；复合纤维；Lyocell纤维；抗菌
中图分类号：TQ342+.94　　**文献标识码：**A　　**文章编号：**1000-7555（2024）08-0039-11

Lyocell纤维是通过纤维素在N-甲基吗啉-N-氧化物（NNMO）溶剂中溶解形成纺丝液，再经过干喷湿纺工艺得到的纤维[1,2]。Lyocell纤维力学性能远高于其他纤维素纤维，可以生产更细的纱线和更轻薄的织物，且具有天然亲肤、可生物降解等优良特性，能作为一种高附加值功能性纤维材料。由于Lyocell纤维分子结构中存在大量亲水性羟基，吸湿性较强，极易滋生微生物，成为细菌生长和繁殖的良好媒介，因此限制了其在医疗卫生等领域的发展和应用[3]。随着社会对健康卫生的日益关注，各行业对抗菌纺织品的需求日益提升，在此形势下，抗菌Lyocell纤维产品的开发将成为纤维素材料领域重要的研究课题。

抗菌纤维除了可采用本征抗菌的纤维原料如竹浆粕、麻浆粕、海藻酸盐等进行制备外，也可通过物理共混和表面改性的方式来获得[4]。物理共混主要采用无机抗菌剂和天然抗菌剂，如SulthavornK等[5]将纳米银包覆的二氧化钛作为抗菌剂，与聚乳酸共混制备了具有抗菌性能的聚乳酸纤维；Zhu等[6]将壳聚糖和五倍子单宁共混制备了综合性能较好的壳聚糖抗菌纤维。有机抗菌剂如季铵盐[7]、胍盐[8]等由于优异的抑菌效果，则广泛应用于棉织物的表面改性。尽管有机抗菌剂抗菌效率较高，但其存在耐药性强、耐热性差、高温加工易变色等问题，且表面改性的方式往往会产生大量废液，与Lyocell纤维绿色环保的理念不相符，因此针对Lyocell纤维的抗菌改性，大多采用原液共混添加的工艺。由于Lyocell纤维单丝直径小，纺丝工艺对抗菌剂与纤维素溶液的相容性要求较高，且Lyocell纤维所用NMMO溶剂体系具有热不稳定性，极易在高温下分解，甚至会导致

doi: 10.16865/j.cnki.1000-7555.2024.0159
收稿日期：2023-09-27
通讯联系人：程春祖，主要从事生物质纤维材料研究，E-mail: chengchunzu@cta.gt.cn

严重的安全问题，因此，Lyocell纤维用抗菌剂的选择上除了应满足安全高效、抗菌广谱、与纤维基体有良好的分散性和相容性外，还需确保抗菌剂对NMMO溶剂体系的稳定性及安全性无影响。纳米氧化锌作为无机纳米金属氧化物，是一种较为理想的低成本抗菌剂[9]，其抗菌广谱性及耐久性优于天然抗菌剂，且克服了有机抗菌剂耐药性强、耐热性差、易变色等缺点。此外，纳米氧化锌折光率相对较小，其添加对纤维色泽影响小，极适用于需染整加工的纤维织物。但由于纳米氧化锌粒径小，比表面积和表面能极大，与有机介质相容性较差，不易均匀稳定分散，因此目前尚无纳米氧化锌在极性NMMO溶剂体系中成功应用制备共混型Lyocell纤维的先例。

针对纳米氧化锌与NMMO溶剂体系相容性差的问题，本文创新性地以质量分数50% NMMO水溶液作为分散介质，通过湿法研磨工艺，制备了NMMO基高分散型纳米氧化锌分散液，并以此分散液为功能助剂，采用原液共混添加及干喷湿纺工艺制备了氧化锌/Lyocell复合纤维，研究了不同添加量的纳米氧化锌对Lyocell纤维素溶液的流变性能及对Lyocell结构及性能的影响。本研究以低成本抗菌剂扩大了抗菌Lyocell纤维的制备方法，为抗菌纤维材料的产业化开发提供了一条可行的技术途径。

1 实验部分

1.1 试剂与设备

纳米氧化锌：工业级，博富科技股份有限公司；十二烷基硫酸钠、三聚磷酸钠：分析纯，上海麦克林生化科技有限公司；脂肪醇聚氧乙烯醚硫酸钠：工业级，海安石油化工厂；木溶解浆（聚合度670，含水6%）：美国Cosmo公司；N-甲基吗啉-N氧化物（质量分数50%）水溶液：工业级，印度AMINES&PLASTICIZERS公司；没食子酸正丙酯：分析纯，国药集团化学试剂有限公司；羟胺：分析纯，美国Sigma-Aldrich公司；消泡剂LFK：工业级，北京中纺化工股份有限公司；金黄色葡萄球菌、大肠杆菌、白色念珠菌：中纺标检验认证股份有限公司。

高剪切分散均质乳化机：HENC C25，上海恒川机械设备；棒销式砂磨机：RTSM-6BJP，上海儒特机电设备。

1.2 样品制备

1.2.1 纳米氧化锌分散液的制备：称取一定量的十二烷基硫酸钠、三聚磷酸钠、脂肪醇聚氧乙烯醚硫酸钠和消泡剂于室温下充分分散溶解在50%NMMO水溶液中，随后缓慢加入一定质量的纳米氧化锌粉末形成预分散液。其中，纳米氧化锌占预分散液总质量的15%，消泡剂占预分散液总质量的1%，十二烷基硫酸钠、三聚磷酸钠和脂肪醇聚氧乙烯醚硫酸钠各占纳米氧化锌质量的2%，1%和3%。将上述预分散液在高剪切分散均质乳化机中分散10 min后，转移至棒销式砂磨机中进行研磨，砂磨机采用0.2~0.3 mm锆珠，锆珠填充率为75%，砂磨机转速1200 r/min，研磨1 h后即得到NMMO基高分散型纳米氧化锌分散液。

1.2.2 氧化锌/Lyocell复合纤维的制备：将50% NMMO水溶液与适量没食子酸正丙酯、羟胺混合均匀后，加入不同质量的纳米氧化锌分散液形成混合溶液，分散液中纳米氧化锌分别占干浆粕总质量0%，1%，3%和5%。将混合溶液在105 ℃下进行减压蒸馏浓缩至73.5%，然后加入木溶解浆粕，进一步在105 ℃下减压蒸馏浓缩，制得纤维素溶液，溶液中纤维素浓度为11%。采用中国纺织科学研究院有限公司的干喷湿法纺丝试验机纺丝，纺丝工艺中喷丝板规格为2000孔×0.075 mm，气隙50 mm，纺丝温度98 ℃，牵伸倍数4.2倍，纺丝速度35 m/min，凝固浴浓度20%，凝固浴温度15 ℃。纺制不同纳米氧化锌质量分数的氧化锌/Lyocell复合纤维，分别标记为普通Lyocell纤维（Pure Lyocell）、1% ZnO/Lyocell复合纤维、3% ZnO/Lyocell复合纤维和5% ZnO/Lyocell复合纤维。

1.3 测试与表征

1.3.1 粒径及Zeta电位值测试：取适量待测样品用纯水稀释至0.1 mg/mL，采用Litesizer™ 500纳米粒度仪（奥地利安东帕）测试样品粒径及Zeta电位值。测试温度为25 ℃，每个样品测试3次，结果取平均值。

1.3.2 分散性与相容性表征：取适量待测样品置于载玻片上，用盖玻片压膜，采用BX53型光学显微镜（日本Olympus），20倍下观察纳米氧化锌颗粒在高浓NMMO溶剂及Lyocell纤维素溶液中的分散情况。

1.3.3 流变性能测试：采用MARSIII流变仪（德国HAAKE），选择直径35 mm平板，测试普通Lyocell纤维素溶液及不同氧化锌含量的氧化锌/Lyocell纤维素溶液的稳态流变性能及动态流变性能。稳态流变性能测试条件：温度90 ℃，剪切速率为0. 1～100 s^{-1}；动态流变性能测试条件：温度90 ℃，频率为0.1~100 Hz。

1.3.4 纤维形貌表征：将普通Lyocell纤维及不同氧化锌含量的氧化锌/Lyocell复合纤维经液氮脆断和喷金处理后，采用JSM-6360型扫描电子显微镜（日本电子株式会社）观察纤维的表面及截面形貌。用环氧树脂将3% ZnO/Lyocell复合纤维进行包埋、切片处理后，置于铜网上，采用JSM-2100型透射电子显微镜（日本电子株式会社）观察纳米氧化锌颗粒在纤维内的分布。

1.3.5 纤维结晶度测试：采用Panalytical- X-Pert Pro型X射线衍射仪（荷兰帕纳科）分别对普通Lyocell纤维及不同氧化锌含量的氧化锌/Lyocell复合纤维的结晶结构进行测试并计算结晶度，测试前将纤维样品剪成粉末状。测试条件：Cu靶，电压40 kV，电流200 mA，扫描速度5(°)/min，扫描范围5.0°～50.0°。根据X射线衍射图谱的分峰结果计算纤维样品的结晶度，计算公式为

$$X_c = S_c/(S_c+S_a) \quad (1)$$

式中：X_c——结晶度，%；S_c——结晶衍射峰的总积分面积；S_a——无定形峰的积分面积。

1.3.6 纤维取向度测试：采用BX53P型光学显微镜分别对普通Lyocell纤维及不同氧化锌含量的氧化锌/Lyocell复合纤维的双折射率（Δn）进行测试，每个纤维样品测试20次，结果取其平均值。双折射率计算公式为

$$\Delta n = R/d \quad (2)$$

式中：Δn——双折射率；R——平行或垂直于纤维轴的光程差，nm；d——纤维直径，nm。

1.3.7 纤维热性能分析：采用TGA4000热重分析仪（美国PerkinElmer）分别对普通Lyocell纤维及不同氧化锌含量的氧化锌/Lyocell复合纤维进行热分析。氮气气氛，测试温度为50~800 ℃，升温速率为10 ℃/min。

1.3.8 纤维力学性能测试：参照国标GB/T14337-2008《化学纤维，短纤维拉伸性能试验方法》，采用XQ-1型纤维强伸度仪（上海新纤仪器有限公司）分别对普通Lyocell纤维及氧化锌/Lyocell复合纤维进行拉伸断裂试验，测试其力学性能，每个纤维样品测试50次，结果取其平均值。测试的拉伸速度为10 mm/min、夹具间距为20 mm。

1.3.9 纤维抗菌性能分析：参照国标GB/T 20944.2-2007《纺织品 抗菌性能的评价 第2部分：吸收法》，分别对洗涤前及洗涤20次后的普通Lyocell纤维，以及氧化锌/Lyocell复合纤维的抗菌性能进行测试。试验菌种为金黄色葡萄球菌、大肠杆菌和白色念珠菌。洗涤方法参照国标GB/T 12490-1990《纺织品 色牢度试验 耐家庭和商业洗涤色牢度》中的试验条件A1M进行20次洗涤。

2　结果与讨论

2.1　纳米氧化锌与NMMO溶剂的相容性

纳米氧化锌在NMMO溶剂中的粒度分布决定了是否能够顺利制备氧化锌/Lyocell复合纤维。当纳米氧化锌团聚或絮凝时，会产生较大粒径的团聚体分散在纺丝液中，该团聚体不仅会导致无法顺利纺丝，还会对生产安全性造成影响。因此，本节通过

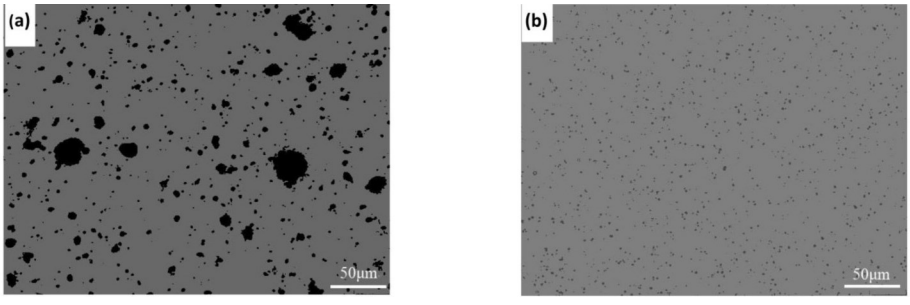


Fig. 1 Dispersion of nano-ZnO in high concentration NMMO solvent: (a) unground nano-ZnO; (b) ground nano-ZnO

对比纳米氧化锌与高浓NMMO溶剂（质量分数73.5%）混合前后的粒度分布变化，以及纳米氧化锌在NMMO溶剂中的分散情况，表征了湿法研磨分散工艺对纳米氧化锌与NMMO溶剂相容性的影响。

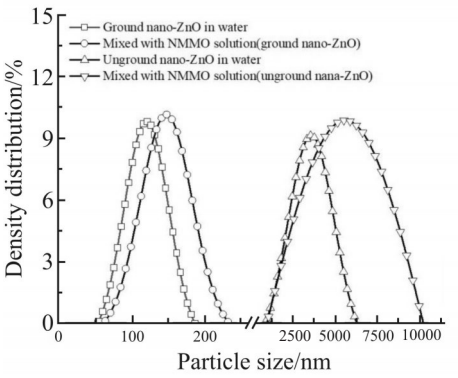


Fig. 2 Particle size distribution of nano- ZnO in water and high concentration NMMO solvent

如Fig.1和Fig.2所示，未研磨纳米氧化锌在水中因出现团聚其平均粒径为2.9 μm，与高浓NMMO溶剂混合后，形成更大粒径的团聚体颗粒；经研磨后纳米氧化锌在水及高浓NMMO溶剂中均可呈纳米尺度均匀分散，不会产生团聚和絮凝现象，说明经研磨分散后纳米氧化锌与高浓NMMO溶剂相容性较好。由于NMMO溶剂呈碱性，其pH值为8.6~9.0，非常接近纳米氧化锌的零电荷位（pH=9.2）[10]，因此在NMMO溶剂中纳米氧化锌颗粒间静电稳定性较弱，极易发生团聚。在本文的湿法研磨工艺中，选用了十二烷基硫酸钠作为润湿剂，选用小分子三聚磷酸钠、大分子脂肪醇聚氧乙烯醚硫酸钠作为分散剂，通过研磨分散过程使分散剂在纳米氧化锌表面形成吸附层，一方面提高了纳米氧化锌颗粒的表面电荷，另一方面在纳米氧化锌表面形成空间位阻，有效避免了纳米氧化锌粒子团聚或絮凝，因此经研磨分散后纳米氧化锌颗粒能在NMMO溶剂中稳定均匀分散。

在此基础上，分析了研磨分散前后纳米氧化锌颗粒表面的Zeta电位值，用于衡量纳米氧化锌分散悬浮液体系的稳定性[11]。根据双电子层理论，Zeta电位绝对值（ζ电位）越大，悬浮液中粒子表面电荷密度越高，粒子间的静电排斥力越大，悬浮液的稳定性越好。通常，ζ电位＜5 mV，表明悬浮系统会快速絮凝；10 mV＜ζ电位＜30 mV，表明悬浮系统不稳定；ζ电位≥40 mV，表明悬浮液稳定性较好。

如Fig.3所示，研磨前纳米氧化锌颗粒表面的Zeta电位值为－19.1 mV，表明纳米氧化锌悬浮液体系不稳定；而研磨过程会增加纳米氧化锌颗粒的表面带电荷量及粒子间的静电排斥力，从而阻止了纳米氧化锌颗粒发生再聚集。经研磨分散后其Zeta电位值增加至－42 mV，表明纳米氧化锌分散液稳定性较好，放置30 d后其Zeta电位值仍维持在－41.2 mV，具备较好的储存稳定性。

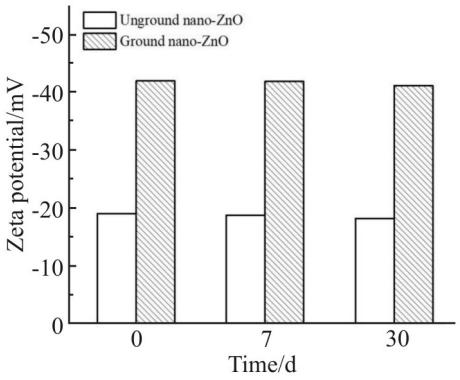


Fig. 3 Effect of storage time on Zeta potential of nano- ZnO particles

综上所述，由于纳米氧化锌颗粒表面的Zeta电位绝对值较小，极易形成较大团聚体，无法直接共混加入NMMO溶剂中，需先进行研磨分散以增加其表面电荷量及Zeta电位值，才能与NMMO溶液产生较好的相容性。

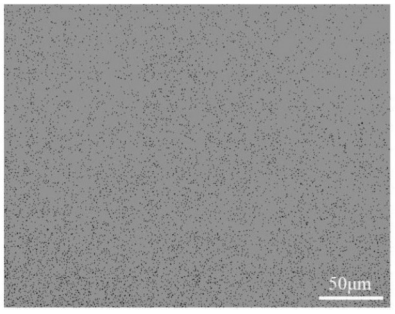


Fig. 4 Dispersion of 5% nano- ZnO in Lyocell cellulose solution

2.2 纳米氧化锌添加对Lyocell纤维素溶液的影响

2.2.1 纳米氧化锌与Lyocell纤维素溶液的相容性：Fig.4为研磨分散后的纳米氧化锌颗粒在Lyocell纤维素溶液中的光学显微镜照片。经研磨分散后，纳米氧化锌颗粒间静电排斥力增加，在NMMO溶剂体系中稳定性较好，即使经减压蒸馏浓缩过程，仍能维持较稳定的分散状态，在Lyocell纤维素溶液中未出现团聚现象，且分布较均匀，说明纳米氧化锌与

Lyocell纤维素溶液的相容性较好，满足纤维素溶液可纺性要求。

2.2.2 氧化锌/Lyocell纤维素溶液的流变性能分析：纤维素溶液的流变性能既反映了纺丝原液的可加工性，又与纺丝工艺及最终纤维的结构及性能密切相关。为制备较好力学性能的Lyocell纤维，并为纺丝工艺提供必要的理论参考，本文分析了氧化锌添加量对纤维素溶液表观黏度及动态剪切模量的影响规律，结果如Fig.5和Fig.6所示。

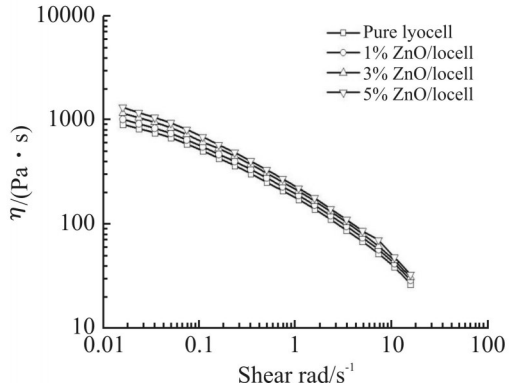


Fig. 5 Viscosity-shear rate curves of ZnO/Lyocell cellulose solution

Fig.5为90 ℃时纳米氧化锌添加量对Lyocell纤维素溶液流变性能的表观黏度-剪切速率流动曲线。从Fig.5中可以看出，不同氧化锌添加量的Lyocell纤维素溶液表观黏度随剪切速率的增加均表现出明显的剪切变稀行为，表明纳米氧化锌的添加并未改变Lyocell纤维素溶液原有的流变特性。同一剪切速率下，随着纳米氧化锌添加量的增加，Lyocell纤维素溶液的表观黏度逐渐升高，这可能是由于纳米氧化锌参与了纤维素溶液中纤维素大分子链之间的物理缠结，导致缠结的链密度增加，使得分子间的相对运动变得困难，从而降低了纤维素溶液的流动性，体系黏度增大[12]。

90 ℃时，不同氧化锌含量的Lyocell纤维素溶液的动态剪切模量绝对值（|*G**|）随扫描频率（*f*）的变化曲线如Fig.6(a)所示。复数剪切模量（*G**）定义为在正弦交变的应力（或应变）作用下对材料抗变形能力的一种量化指标，可用于表征材料在剪切变形中的总阻力。从Fig.6(a)中可以看出，加入纳米氧化锌后的纤维素溶液的|*G**|显著性提升，且提升程度与纳米氧化锌添加量有关，较大的|*G**|意味着纤维素溶液在流动中阻力越大，这主要是由纤维素溶液的黏度提升所导致的[13,14]。纳米氧化锌添加量越高，其与纤维素之间的相互作用力越大，纤维素分子链的运动越困难，溶液黏度越大，发生形变所需的力越大，需要损耗的能量也更多。

不同氧化锌含量的Lyocell纤维素溶液的动态剪切模量的方向（相位角*δ*）随*f*的变化曲线如Fig.6(b)所示。相位角定义为材料在剪切变形中弹性和黏性的相对占比，是描述材料黏弹性的重要参数，也可用于表征分散体系的稳定性。通常来说，相位角越大弹性部分占比越高，纯弹性物质的相位角为90°（如冰和橡胶），纯黏性物质的相位角为0°（如水）。如Fig.6(b)所示，不同氧化锌含量的Lyocell纤维素溶液在不同剪切频率下的相位角曲线并未发生显著性变化，表明纳米氧化锌的加入不改变纤维素溶液中弹性部分和黏性部分的比值。此外，同一纳米氧化锌添加量下，相位角随扫描频率的增加逐渐降低，这是

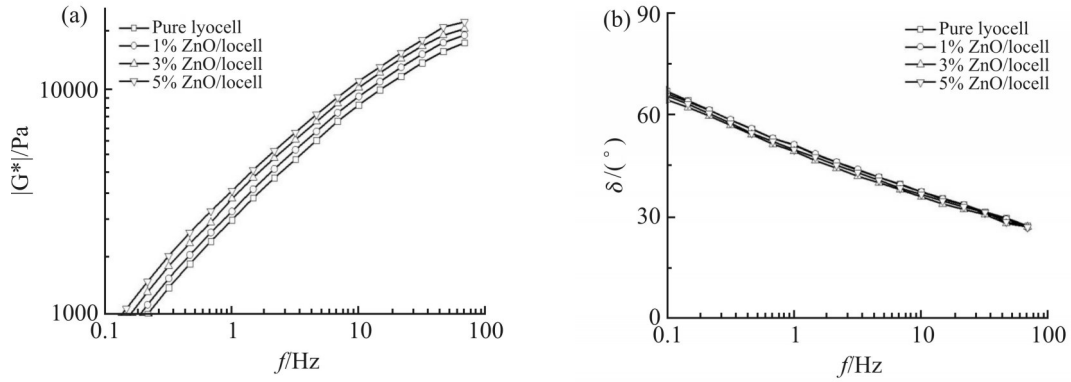


Fig. 6 Rheological properties of ZnO/Lyocell cellulose solution: (a) dynamic modulus-frequency curves; (b) phase angle-frequency curves

由于在剪切作用下，纤维素大分子链间解缠结速度大于缠结速度，溶液发生形变所需的力减少，体现出δ值降低，但在整个频率范围内，溶液中弹性部分占比高于黏性部分占比，说明纳米氧化锌的添加不会引起纤维素及NMMO溶剂降解，对纤维素溶液的稳定性和安全性无影响。

综上可知，纳米氧化锌的加入会明显提升纤维素溶液的表观黏度，但不改变溶液的黏弹性，对溶液的稳定性和安全性无影响。尽管适当提高纤维素溶液黏度有利于提升纤维素分子间作用力，提升纤维力学性能[15]，但溶液黏度越大，流动性越差，纤维成形时阻力越大，可纺性越差。为确保纺丝顺利进行，纳米氧化锌的添加量应控制在适宜范围，以降低其对纤维素溶液流动性能及可纺性的影响。

2.3 氧化锌/Lyocell复合纤维的结构及性能

2.3.1 纤维形貌分析：Fig.7是普通Lyocell纤维及氧化锌/Lyocell复合纤维的SEM图。由Fig.7(a)可见，普通Lyocell纤维具有光滑的表面，以及近似圆形的截面，且截面存在较多微孔，这主要是由干喷湿法纺丝工艺引起的[16]。添加纳米氧化锌后，Lyocell复合

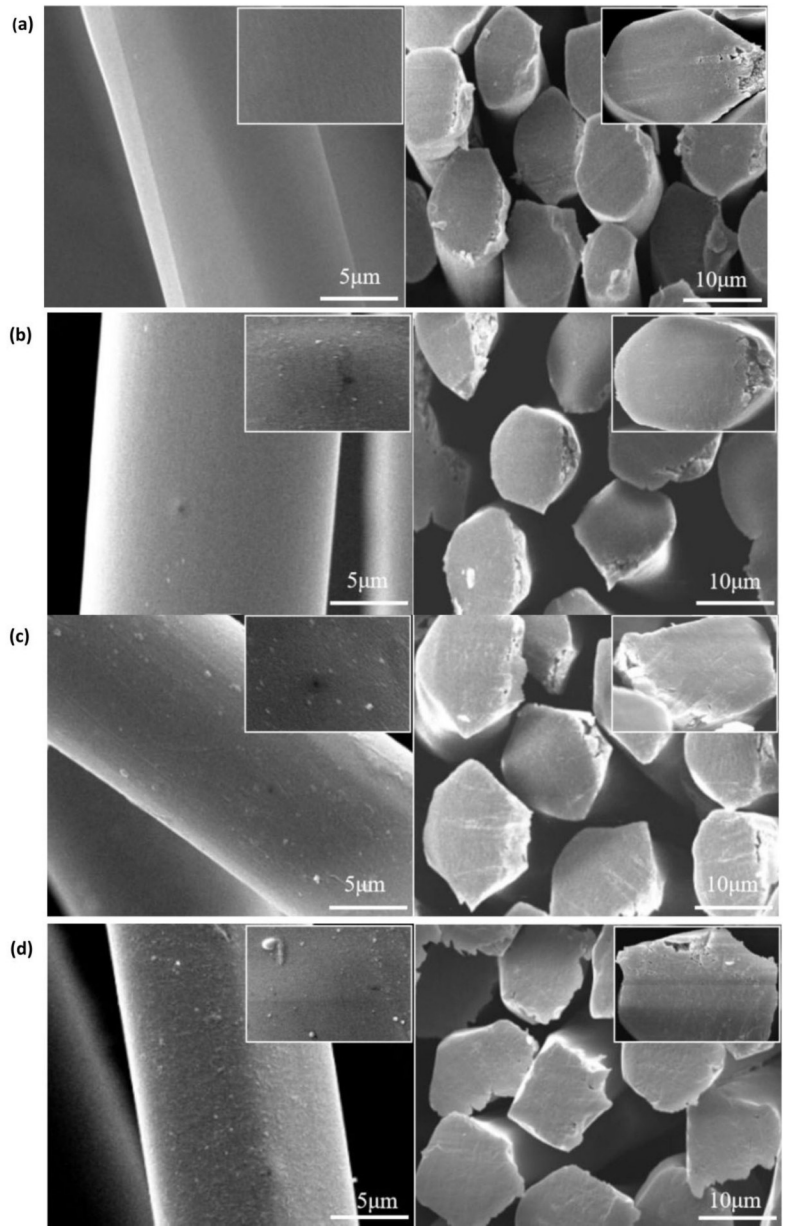


Fig. 7 SEM images of Lyocell fibers: (a) pure Lyocell fiber; (b) 1% ZnO/Lyocell composite fiber; (c) 3% ZnO/Lyocell composite fiber; (d) 5% ZnO/Lyocell composite fiber

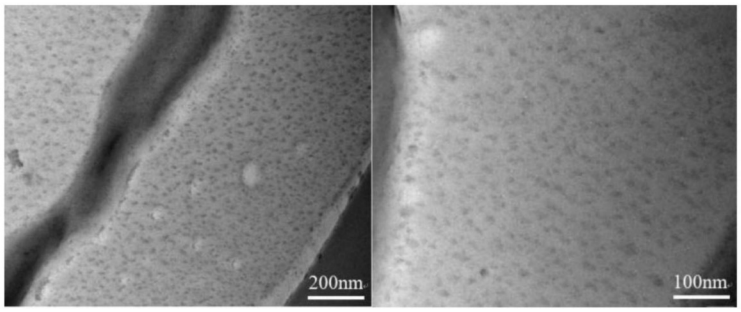


Fig. 8 TEM images of 3% ZnO/Lyocell composite fiber

纤维表面均匀分布纳米氧化锌颗粒，无裂纹、沟槽等明显表面缺陷，表面较光滑，如Fig.7(b, c)所示；复合纤维截面呈圆形且截面微孔相对较少，结构更致密，初步推测是由纳米氧化锌填充所致。当纳米氧化锌质量分数增加至5%时，复合纤维表面出现少量纳米氧化锌团聚体颗粒，这主要是由于过多的纳米氧化锌团聚造成的。结合Fig.8氧化锌/Lyocell复合纤维TEM图，证明纳米氧化锌颗粒可实现在Lyocell纤维中的均匀分布。

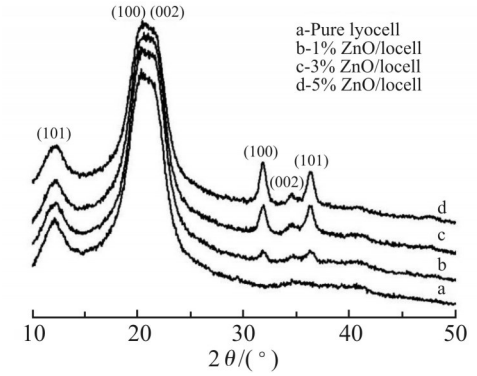


Fig. 9 XRD patterns of pure Lyocell fiber and ZnO/Lyocell composite fiber

2.3.2 纤维结晶结构及取向结构分析：为进一步研究氧化锌/Lyocell复合纤维的结晶结构，对纤维样品进行了XRD分析。Fig.9是普通Lyocell纤维及不同纳米氧化锌含量的氧化锌/Lyocell复合纤维的XRD图。如Fig.9所示，普通Lyocell纤维及氧化锌/Lyocell复合纤维均在2θ=12.1°，20.2°，21.5°处显示出纤维素II在(101)，(100)，(002)晶面的特征衍射峰，添加纳米氧化锌后Lyocell纤维的主要晶型结构没有发生变化，仍保持纤维素II型结晶结构。此外，氧化锌/Lyocell复合纤维在2θ=31.6°，34.5°，36.4°出现3个衍射峰，分别对应氧化锌的(100)，(002)，(101)晶面[17]，证明氧化锌添加进Lyocell纤维结构中，与SEM和TEM分析结果吻合。

成纤聚合物在外力作用下其纤维素大分子链以取向状态择优排列，致使其力学、热性能等呈现各向异性，而光学的各向异性表现为双折射现象，因此可以由双折射率的大小来表征纤维中大分子的取向情况。根据Tab.1中纤维样品结晶度及双折射计算结果可知，添加纳米氧化锌后，Lyocell复合纤维结晶度及取向度均表现出先升高后降低的趋势。当纳米氧化锌质量分数为1%时，复合纤维结晶度及取向度较普通Lyocell纤维有所提高，这是由于少量添加的纳米氧化锌在纺丝过程中起到增塑剂的作用，能促使纤维素大分子链更容易取向排列形成规整有序的结晶结构，有利于提高结晶度，提高纤维的力学性能及热性能。继续增加纳米氧化锌添加量，复合纤维结晶度及取向度呈下降趋势，这是因为过多的纳米氧化锌进入Lyocell纤维非结晶区和间隙中，破坏了分子链结构的规整性，结晶过程纤维素大分子链排列受限，分子链段取向受限，体现出结晶度降低，双折射率降低。

Tab. 1 Crystallinity and birefringence index of pure Lyocell fibers and ZnO /Lyocell composite fibers

Samples	Crystallinity/ %	Birefringence index
Pure Lyocell	52.78	0.0612
1% ZnO/Lyocell	53.15	0.0636
3% ZnO/Lyocell	52.62	0.0608
5% ZnO/Lyocell	51.05	0.0552

2.3.3 纤维热性能分析：在氮气气氛下，对普通Lyocell纤维及氧化锌/Lyocell复合纤维的热性能进行了表征，如Fig.10及Tab.2所示。可以看出，氧化锌/Lyocell复合纤维比普通Lyocell纤维具有更好的

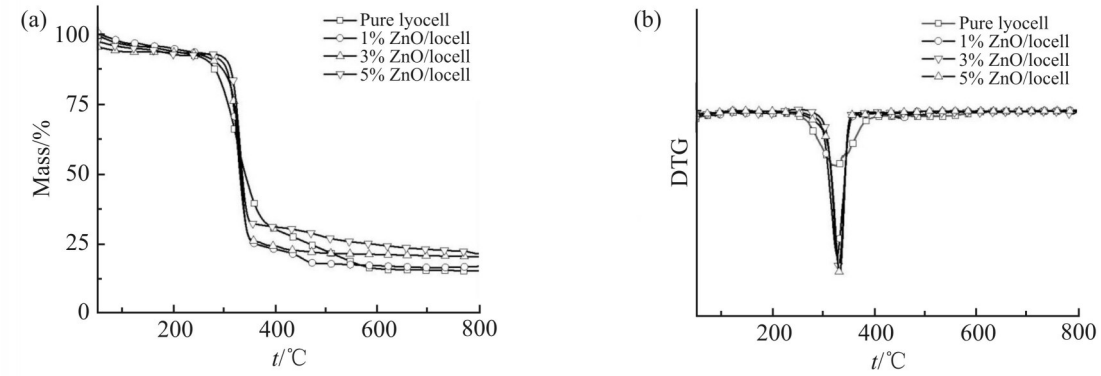


Fig. 10 TGA curves of pure Lyocell fibers and ZnO/Lyocell composite fibers:(a) TG; (b) DTG

Tab. 2 Data analysis for the TGA curves of pure Lyocell fibers and ZnO/Lyocell composite fibers

Samples	T_{onset}/℃	T_{max}/℃	Char yield at 800 ℃/%
Pure Lyocell	266	319	15.4
1% ZnO/Lyocell	292	326	16.64
3% ZnO/Lyocell	306	332	18.68
5% ZnO/Lyocell	303	333	20.35

热稳定性。普通Lyocell纤维的初始热分解温度(T_{onset})和最大热失重速率温度(T_{max})分别为266 ℃和319 ℃,添加纳米氧化锌后,氧化锌/Lyocell复合纤维的T_{onset}最小为292 ℃,T_{max}最小为326 ℃,说明纳米氧化锌的添加提高了Lyocell纤维的热稳定性。当氧化锌质量分数为3%时,氧化锌/Lyocell复合纤维的T_{onset}为306 ℃,相比普通Lyocell纤维提高了40 ℃,表现出较好的热稳定性。这主要是由于添加的纳米氧化锌参与了纤维素大分子链之间的物理缠结,纳米氧化锌添加量越高,链缠结密度越大,纤维素大分子之间的相互作用力越大,分子链之间的相对滑移越困难,因此有效阻碍了纤维的热分解,提高了复合纤维的热稳定性。此外,在800 ℃以后,普通纤维及氧化锌/Lyocell复合纤维残碳率基本保持不变,表明纤维样品中的有机成分在此温度下基本已完成分解,其中,普通Lyocell纤维样品的残碳率为15.4%,3%及5%的氧化锌/Lyocell复合纤维残碳率相较普通Lyocell纤维分别增加3.28%和4.95%,与纳米氧化锌实际添加量基本相同,说明纳米氧化锌加入Lyocell纤维中,不会残留在凝固浴中对NMMO溶剂回收造成影响。

2.3.4 纤维力学性能分析:不同氧化锌含量的氧化锌/Lyocell复合纤维力学性能对比如Fig.11所示。当

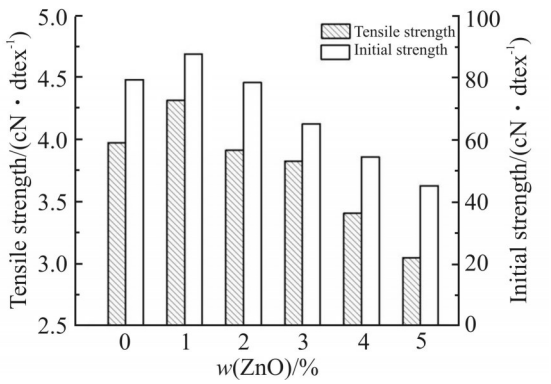


Fig. 11 Tensile strength and initial modulus of ZnO/Lyocell composite fibers with different ZnO contents

氧化锌质量分数为1%时,复合纤维断裂强度及初始模量分别为4.32 cN/dtex及87.82 cN/dtex,较普通纤维分别提升8.6%及10.4%,随着氧化锌添加量继续增加,复合纤维力学性能逐渐降低;当纳米氧化锌质量分数为5%时,复合纤维断裂强度仅为3.05 cN/dtex。这是因为适量添加的纳米氧化锌提升了纤维素溶液的黏度,降低了纤维素溶液流动性,纤维素大分子链在纺丝过程中受到剪切时间增长,分子链排

Tab. 3 Antibacterial rate of pure Lyocell fibers and ZnO/Lyocell composite fibers

Samples	Washing times	Antibacterial rate/%		
		Escherichia coli	Staphylococcus aureus	Candida albicans
Pure Lyocell	0	91	92	91
	20	75	71	60
1% ZnO/Lyocell	0	＞99	＞99	＞99
	20	＞99	＞99	＞99
3% ZnO/Lyocell	0	＞99	＞99	＞99
	20	＞99	＞99	＞99

列较规整，结晶度和取向度提高[15]；另一方面，纳米氧化锌粒径较小，更易在纤维微孔内进行填充，起到增塑补强作用，提高了纤维素分子间作用力，从而使纤维强度及模量提升，这也与流变性能、结晶度以及双折射测试数据相吻合。当纳米氧化锌含量进一步增加时，氧化锌颗粒间距离减小，颗粒碰撞几率增加，极易形成团聚体，从而在纤维内部产生结构缺陷，外力作用下，更易引起应力集中；且纳米氧化锌含量越高，纤维素溶液黏度越大，纺丝过程中越易出现断头、无法稳定纺丝等现象，导致纤维力学性能越差。

综上分析可知，纳米氧化锌的质量分数可控制在3%以内，以确保复合纤维具备较好的可纺性及力学性能。

2.3.5 纤维抗菌性能分析：Tab.3为普通Lyocell纤维及氧化锌/Lyocell复合纤维洗涤前后的抗菌性能测试结果。可以看出，氧化锌/Lyocell复合纤维对大肠杆菌、金黄色葡萄球菌和白色念珠菌表现出较好的抗菌性能，抗菌率均在99%以上，且经20次洗涤后，其抗菌率无变化，耐洗涤性较好，说明本文采用的湿法研磨分散及共混添加工艺并未改变纳米氧化锌的抗菌活性。纳米氧化锌的抗菌机理主要是金属离子溶出和光催化机理[18,19]，纳米氧化锌在纤维基体内不断缓慢释放锌离子，锌离子可有效的与细菌及真菌细胞内的蛋白质结合并使其失活，细菌死亡后锌离子可从菌体内游离出来，继续与其他细菌或真菌接触并重复进行上述过程，确保了抗菌活性。由于复合纤维中纳米氧化锌呈均匀分布，因此提高了纳米氧化锌与细菌等微生物的接触面积，确保了纳米氧化锌的抗菌效果及持久性。此外，纳米氧化锌有较强的紫外吸收能力[15]，在光照射下，纳米氧化锌产生的氧负离子能直接破坏细菌及真菌细胞壁，从而抑制细菌及真菌的增殖。

3 结论

以纳米氧化锌作为抗菌剂，通过原液共混及干湿法纺丝工艺成功制备了氧化锌/Lyocell复合纤维。纳米氧化锌的添加增大了纤维素大分子链的缠结密度，使Lyocell纤维素溶液黏度及Lyocell纤维热稳定性得到提高。与普通Lyocell纤维相比，添加1%纳米氧化锌的Lyocell纤维断裂强度提高了8.6%，初始模量提高了10.4%，而且对大肠杆菌、金黄色葡萄球菌和白色念珠菌均显示出较好的抗菌活性。由于纳米氧化锌的低成本及抗菌广谱性，该复合纤维可以作为一种新型的绿色环保型抗菌纤维素材料，为之后抗菌纤维材料的产业化开发拓展了思路。

参考文献：

[1] Jiang X Y, Bai Y Y, Chen X F, *et al.* A review on raw materials, commercial production and properties of lyocell fiber[J]. Journal of Bioresources and Bioproducts, 2020, 5: 16-25.

[2] Zhang S K, Chen C X, Duan C, *et al.* Regenerated cellulose by the Lyocell process, a brief review of the process and properties[J]. 2018, 13: 4577-4592.

[3] Edgar K J, Zhang H H. Antibacterial modification of Lyocell fiber: a review[J]. Carbohydrate Polymers, 2020, 250: 116932.

[4] Gao Y, Cranston R. Recent advance in antimicrobial treatments of

textiles[J]. Textile Research Journal, 2012, 78: 60-72.

[5] Sukthavorn K, Nootsuwan N, Wuttisarn R, *et al.* Golden glittering biocomposite fibers from poly（lactic acid）and nanosilver-coated titanium dioxide with unique properties, antimicrobial, photocatalytic, and ion-sensing properties[J]. ACS Omega, 2021, 6: 16307-16315.

[6] Zhu X Y, Hou X L, Ma B, *et al.* Chitosan/gallnut tannins composite fiber with improved tensile, antibacterial and fluorescence properties[J]. Carbohydrate Polymers, 2019, 226: 115311.

[7] 彭盼盼, 杨建军, 程传政, 等. 原子转移自由基聚合法制备氮卤胺型抗菌棉织物及性能[J]. 高分子材料科学与工程, 2023, 39 (8): 17-25.

Peng P P, Yang J J, Cheng C Z, *et al*. Preparation of N-haloamine antibacterial cotton fabric by ATRP and Its properties[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2023, 39(8): 17-25.

[8] Cai Q Q, Yang S L, Zhao C, *et al*. Facile and versatile modification of cotton fibers for persistent antibacterial activity and enhanced hygroscopicity[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2018, 10: 38506- 38516.

[9] Mania S, Cie´slik M, Konzorski M, *et al*. The synergistic microbiological effects of industrial produced packaging polyethylene films incorporated with zinc nanoparticles[J]. Polymers, 2020, 12: 1198.

[10] Tso C H, Zhung C M, Shih Y, *et al*. Stability of metal oxide nanoparticles in aqueous solutions[J]. Water Science & Technology, 2010, 61: 127-133.

[11] Marsalek R. Particle size and zeta potential of ZnO[J]. APCBEE Procedia, 2014, 9: 13-17.

[12] 余美琼, 袁红梅, 陈礼辉. 纤维素/氯化锂/N,N-二甲基乙酰胺溶液的流变性能[J]. 纺织学报, 2021, 42(5): 23-30.

Yu M Q, Yuan H Mi, Chen L H. Rheological properties of cellulose /LiCl / N, N-dimethylacetamide solution[J]. Journal of Textile Research, 2021, 42(5): 23-30.

[13] Li Y, Liu X F, Zhuang X P, *et al*. Rheological behavior and spinnability of ethylamine hydroxyethyl chitosan/cellulose co-solution in N-methylmorpholine-N-oxide system[J].Fibers and Polymers, 2016, 17: 778-788.

[14] Sayyed A J, Gupta D, Deshmukh N A, *et al*. Influence of intensified cellulose dissolution process on spinning and properties of Lyocell fibres[J]. Chemical Engineering and Processing, 2020, 155: 1-14.

[15] 沈洋, 刘晓惠, 杨革生, 等. 泵供量和纺丝液浓度对Y形Lyocell纤维截面形状与性能的影响[J]. 高分子材料科学与工程, 2020, 36(10):135-140.

Shen Y, Liu X H, Yang G S, *et al.* Influences of pump flux and spinning solution concentration on the cross-section shape and properties of Y-shaped Lyocell fibers[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2020, 36(10):135-140.

[16] Kim D B, Pak J J, Jo S M, *et al*. Dry jet-wet spinning of cellulose/N-methylmorpholine N-oxide hydrate solutions and physical properties of Lyocell fibers[J]. Textile Research Journal, 2005, 75: 331-341.

[17] Dutta S, Chattopadhyay S, Sarkar A, *et al.* Role of defects in tailoring structural, electrical and optical properties of ZnO[J]. Progress in Materials Science, 2009, 54: 89-136.

[18] Islam F, Shohag S, Uddin M J, *et al*. Exploring the journey of zinc oxide nanoparticles (ZnO- NPs) toward biomedical applications[J]. Materials, 2022, 15: 2160.

[19] El-Arnaouty M B, Eid M , EL Tablawy S Y . Impact of nano-ZnO/grafted textile on the outer membrane permeability of some pathogenic bacteria[J]. Indian Academy of Science, 2017, 40: 1213-1224.

Preparation and Properties of ZnO/Lyocell Composite Fibers

Min Gao[1], Chunzu Cheng[1,2], Zhongkai Xu [1], Qingbo Zhao[1], Cuibin Guo[1], Ting Li [1], Jigang Xu [1], Bowen Cheng[2]

(*1. State Key Laboratory of Biobased Fiber Manufacturing Technology, China Textile Academy, Beijing 100025, China; 2. Tianjin Key Laboratory of Pulp and Paper, Tianjin University of Science & Technology, Tianjin 300457, China*)

ABSTRACT: In order to realize the blend spinning of nano-ZnO and Lyocell cellulose solution, NMMO-based highly dispersed nano-ZnO dispersion was prepared using N-methylmorpholin-N-oxide(NNMO) aqueous solution as dispersing medium. On this basis, ZnO/Lyocell composite fibers with different ZnO contents were prepared by blending and dry-wet spinning process. The effects of nano-ZnO on rheological properties of Lyocell cellulose solution and on the structure and properties of composite fibers were studied by rotational rheometer, nanoparticle size analyzer, optical microscope, SEM, TEM, XRD, TG and tensile tester. The results show that the Zeta potential values on the surface of nano-ZnO particles are increased from -19.1 mV to -42 mV after grinding and dispersing, which have good consistency with Lyocell cellulose solution. The addition of nano-ZnO can improve the thermal stability of Lyocell fiber. When the mass fraction of nano-ZnO is 1%, the initial decomposition temperature of ZnO/Lyocell composite fiber is 26 ℃ higher than that of pure Lyocell fiber, and the tensile strength and initial strength of composite fibers are increased by 8.6% and 10.2%, respectively. The antibacterial rate of the composite fibers against Escherichia coli, Staphylococcus aureus and Candida albicans is above 99%, and remains unchanged after washing 20 times, which demonstrate excellent antimicrobial performance.

Keywords: nano-ZnO; blend spinning; composite fibers; Lyocell fiber; antibacterial