维普资讯 http://www.cqvip.com

第 22 卷 第 6 期
1999 年 12 月

合 成 纤 维 工 业
CHINA SYNTHETIC FIBER INDUSTRY

Vol. 22 No. 6
Dec. 1999

18-21

(6)

γ-射线辐照对聚丙烯纤维及非织造布性能的影响

谭绍早 陈中豪 沈家瑞

(华南理工大学造纸与环境工程学院，广州，510640)

TQ342.62
TS176

摘 要：研究了在室温下、空气中γ射线辐照对聚丙烯纤维及非织造布性能的影响，发现辐照对聚丙烯非织造布力学性能的影响很大，但在辐照剂量低于 9 kGy 时，其力学性能下降不大；辐照聚丙烯纤维的 FTIR 的结果表明有过氧化物形成；WAXD，DSC 分析了辐照前后聚丙烯纤维晶体结构的变化。

主题词：聚丙烯纤维 聚丙烯非织造布 辐射 力学性能 晶体结构

γ-射线，射线辐照，

过去的大多数研究表明，高能射线辐照会引起聚烯烃分子链交链及降解，而且会导致结晶度下降。一般说来，聚丙烯(PP)在真空条件下的辐射效应，大约是一半交联一半降解，但在空气中辐照则降解反应占优势[1,2]。由于样品在空气中辐照有利于工艺的工业化。因此，研究在空气中 γ-射线辐照对 PP 纤维的影响，从而选择合适的辐照条件，为 PP 纤维的辐射改性打下基础。目前对 PP 纤维及非织造布在空气中辐照的研究报道较少。本文将讨论 γ-射线辐照对 PP 纤维及非织造布性能的影响。

1 实验部分

1.1 原料

PP 非织造布，规格为 33 g/m^2，广东省中山市业成无纺布厂有限公司产。使用前用丙酮浸泡一周，以除去表面油剂。

丙酮，AR，广州海珠化学试剂厂产。

1.2 PP 非织造布的辐照

辐射源为 10 万 Ci^{60}Coγ 源，由广东省辐照中心(华南农业大学)提供，剂量率为 3.29 kGy/h (用硫酸亚铁剂量计测定)。

PP 非织造布在空气中室温下用^{60}Coγ-射线辐照一定时间后取出，放入冰箱中保存待用。

1.3 测试

断裂强力及断裂伸长率的测定 采用 Instron 1122 型电子拉力试验机，拉伸速度为 100 mm/min，试样的尺寸为 200 mm×50 mm，测定样品的纵向和横向的断裂强力和断裂伸长率。

红外光谱分析 将样品在氮气中加热熔融，涂在 KBr 压片上，采用 Perkin-Elmer1700 型 FTIR 红外光谱仪，分辨率为 2cm^{-1}，扫描次数为 64。

广角 X 射线衍射分析 日本 Rigaku，D/max-1200 型 X 射线衍射仪，Cu 靶，Kα 射线，单色器滤波 $\lambda=0.154\ 1$ nm。

差示扫描量热分析 用 Perkin-Elmer(DSC-2C)差示扫描量热仪，在氮气氛围下程控温度，以 20℃/min 的升温速率从室温升高到 200℃，然后以同样的速率冷却至室温以消除热历史，再以 10℃/min 的升温速率升高到 200℃，并记录玻璃化转变温度(T_g)、熔点(T_m)以及熔融热焓(ΔH_f)。

2 结果与讨论

2.1 辐照对 PP 非织造布力学性能的影响

图 1、图 2 分别表示 PP 非织造布在辐照后马上测定的断裂强力和断裂伸长率随辐照剂量的变化曲线，从图中可以看出，其断裂强力和断裂伸长率都随辐照剂量的增加而下降，说明 PP 非织造布在空气中辐照主要发生降解反应，降解导致主链断裂，低分子产物增多，所以其力学性能下降[3]。但当辐照剂量低于 9 kGy 时，样品的断裂强力和断裂伸长率下降不大，断裂强力分别从原来

收稿日期：1999-02-08；修改稿收到日期：1999-08-26。
作者简介：谭绍早，男，33 岁。现在华南理工大学轻工博士后流动站工作，从事聚合物表面改性研究，已发表论文 10 余篇。

维普资讯 http://www.cqvip.com

的 59.0 N/5 cm (纵)和 40.3 N/5 cm(横)下降到 50.5 N/5 cm(纵)和34.1N/5 cm(横),断裂伸长率从原来的 46.5%(纵)、39.5%(横)下降到 40.5%(纵)和 35.5%(横)。而辐照剂量大于 9 kGy 时,其力学性能大幅度地下降,当辐照剂量为 20 kGy 时,其断裂强力下降至 27.5 N/5 cm(纵)和 21.1 N/5 cm(横),断裂伸长率下降至 21.5%(纵)和 16.5%(横)。

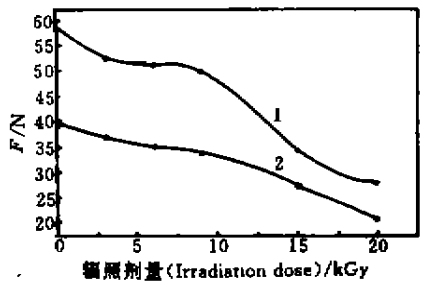

图 1　辐照剂量对 PP 非织造布断裂强力的影响

Fig. 1 Break force vs irradiation dose of PP nonwoven cloth irradiated in the presence of air

1. 纵向(Vertical); 2. 横向(Horizontal)(下同(The same below.))

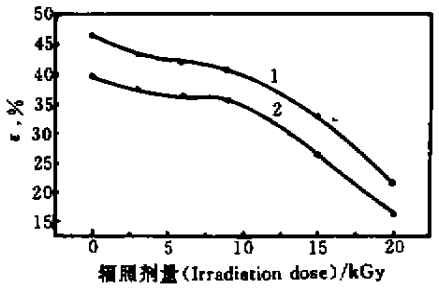

图 2　辐照剂量对 PP 非织造布断裂伸长率的影响

Fig. 2 Elongation at break vs irradiation dose of PP nonwoven cloth irradiated in the presence of air

辐照过一定剂量的 PP 非织造布在空气中(室温)的贮存时间对其断裂强力和断裂伸长率的影响如图 3 和图 4。可以看出,样品的断裂强力和断裂伸长率都随贮存时间的延长而下降,且辐照剂量越高,其力学性能下降的幅度越大。当样品的辐照剂量为 9 kGy 时,贮存 4 个月后断裂强力和断裂伸长率只适当下降;而辐照剂量为 20 kGy 时,其断裂强力在贮存 4 个月后降为 8.2 N/5 cm(纵)和 5.3 N/5 cm(横),而其断裂伸长率在贮存 3 个月后已接近于 0。

所以,PP 非织造布在空气中辐照时,为了确保其力学性能够满足实际应用的要求,只能辐照较低的剂量。

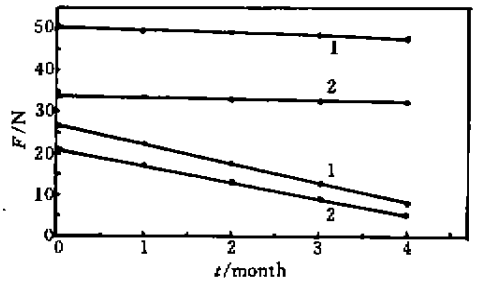

图 3　贮存时间对辐照过的 PP 非织造布的断裂强力的影响

Fig. 3 Break force vs store time of PP nonwoven cloth irradiated in the presence of air

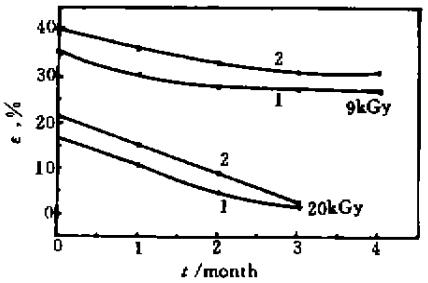

图 4　贮存时间对辐照过的 PP 非织造布的断裂伸长率的影响

Fig. 4 Elongation at break vs store time of PP nonwoven cloth irradiated in the presence of air

2.2　辐照样品的红外光谱分析

图 5 表示辐照过的 PP 非织造布中纤维样品在 1 650～1 740 cm^{-1}的红外光谱图。与未辐照的 PP 纤维相比,辐照过的 PP 纤维在 1 650～1 740 cm^{-1}形成了一些新的吸收峰,如辐照 9 kGy 的样品的红外光谱图在 1 706.3 cm^{-1}处出现了较强的吸收峰,而辐照 20 kGy 的样品的红外光谱图在 1 713.5 cm^{-1}处出现了较强的吸收峰。由于红外光谱在 1 700～1 740 cm^{-1}处为羰基的特征吸收峰,而在 1 709 cm^{-1}附近为羧基中的羰基吸收峰,即辐照过的 PP 纤维中生成了含羰基和羧基的产物,并且随着辐照剂量的增加,样品在该范围内的红外光谱吸收峰越强,即生成的羰基和羧基的产物越多。由于 PP 纤维经辐照后,在 PP 链上不稳定的叔碳原子上形成活性自由基,在空气中,这些自由基在室温下生成过氧自由基$RO_2\cdot$,$RO_2\cdot$再进一步反应生成 ROOH 和 ROOR,ROOH 和 ROOR 继续分解生成羰基并进一步生成 R·自由基[4,5],所以,PP 纤维在有氧的情况下辐照,会发生链式氧化降解。

维普资讯 http://www.cqvip.com

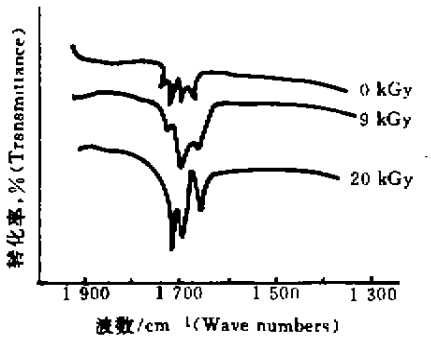

图 5 以不同剂量辐照过的 PP 非织造布的 FTIR 图

Fig. 5 FTIR spectra of PP nonwoven cloth irradiated under different doses

2.3 辐照对 PP 纤维晶区结构的影响

图 6 中(1)为 PP 非织造布中纤维的 WAXD 曲线,(2)、(3)分别为 PP 纤维在空气中室温下 γ 一射线辐照 9 kGy 和 20 kGy 后的 WAXD 曲线。

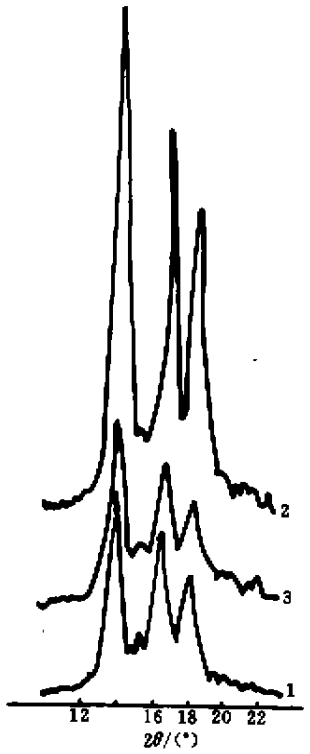

图 6 不同剂量辐射 PP 非织造布的 WAXD 图

Fig. 6 WAXD spectra for PP nonwoven cloth irradiated under different doses

1. 0 kGy; 2. 9 kGy; 3. 20 kGy(下同(The same below.))

PP 纤维的 2θ 角在 13.920°、16.732°、18.378°处有 α-PP 的(110)、(040)、(130)晶面的强衍射峰,2θ 角在 15.580°处有 β-PP 的(300)晶面衍射峰,但强度弱。所以 PP 纤维为混合晶形,但以 α-晶型为主。辐照 9kGy 的 PP 纤维的 WAXD 曲线的 α-PP 的(110)、(040)、(130)晶面衍射峰强度增加了,而其它晶形的衍射峰都消失了。辐照 20 kGy 的 PP 非织造布的 WAXD 曲线与辐照 9 kGy 的相比,晶形没有发生变化,但 α-PP 的(110)、(040)、(130)的晶面衍射峰减弱了。

按 Follow 法[6],A、B 作为确定非晶背景曲线形状的参考点,PP 的结晶度 X_c,可按下式计算:

$$X_c = \frac{\text{结晶部分面积}}{\text{结晶部分面积}+\text{非晶部分面积}} \times 100\%$$

垂直于(hkl)晶面的微晶尺寸对 D_{hkl} 依照 Scherrer 方程[6]导出。

PP 纤维辐照前后的晶态参数见表 1,可以知道,PP 纤维经 γ-射线辐照 9 kGy 或 20 kGy 后,各主要晶面的间距基本不变。辐照 9 kGy 时,结晶度增大,(110)晶面的微晶尺寸基本不变,(040)晶面的微晶尺寸变大,(130)晶面的微晶尺寸变小;辐照 20 kGy 时,结晶度变小,(110)、(130)晶面的微晶尺寸变小,而(040)晶面的微晶尺寸变大。

表 1 以不同剂量辐照过的 PP 纤维的晶态参数

Tab. 1 The crystal parameter of PP fiber irradiated under different doses

Sample	hkl	2θ/(°)	d_{hkl}/nm	I/cps	B/(°)	β/(°)	D/nm	X_c,%
PP (0kGy)	110	13.920	0.635 4	749	0.440	0.414	19.344	43.6
	040	16.732	0.529 5	628	0.540	0.519	13.639	
	130	18.378	0.482 5	465	0.380	0.349	23.048	
PP (9kGy)	110	13.909	0.636 0	1 855	0.440	0.414	19.358	57.4
	040	16.749	0.528 9	1 413	0.440	0.414	19.423	
	130	18.335	0.483 6	1 130	0.440	0.414	19.465	
PP (20kGy)	110	13.917	0.637 6	653	0.470	0.445	17.965	41.3
	040	16.740	0.529 6	572	0.560	0.540	14.844	
	130	18.350	0.484 3	438	0.480	0.456	16.728	

表 2 是辐照剂量与辐照过的 PP 纤维的熔融热焓的关系。

表 2 以不同剂量辐照过的 PP 纤维的熔融热焓

Tab. 2 Melting heats of PP fiber irradiated under different doses

辐射剂量/kGy Irradiation dose	ΔH_f/J·g^{-1}	X_c,%
0	93.8	44.9
3	94.1	45.0
9	105.4	50.4
15	92.2	44.1
20	89.6	42.9

注:$X_c = \Delta H_f / \Delta H_{fc} \times 100\%$;$\Delta H_{fc} = 209.0$ J/g[6]。

从表 2 中可以看出,当辐照剂量低于 9 kGy 时,PP 纤维的熔融热焓增加,当辐照剂量进一步提高时,PP 纤维的熔融热焓又下降了。根据文献

维普资讯 http://www.cqvip.com

上介绍的方法[6]，由 PP 纤维的熔融热焓的变化，可以计算出它们的结晶度的变化。从表中可以知道，其结晶度的变化的分析结果与 WAXD 的分析结果相符合。

图 7 是辐照过的 PP 纤维的 DSC 图谱，可以看出，未经辐照的 PP 纤维的结晶峰为单峰，随着辐照剂量的提高，结晶峰分裂为双峰，且向低温方向移动，即辐照样品的熔点降低了。这主要是由于自由基的生成使 PP 晶体产生晶格缺陷，此外还由于辐射降解生成低分子产物，与低分子化合物相混，引起熔点降低。当辐照剂量为 9 kGy，整个结晶峰变窄；当辐照剂量为 20 kGy 时，整个结晶峰变宽。显然，当辐照剂量较低时，可使 PP 纤维中无定形区的分子链结晶，并使其它晶形向 α-晶形转变，从而使 PP 晶粒度分布变窄，故半峰宽减小；当辐照剂量较高时，辐照使 PP 晶体产生较大的晶格缺陷，其晶粒度分布变宽，故半峰宽增加。

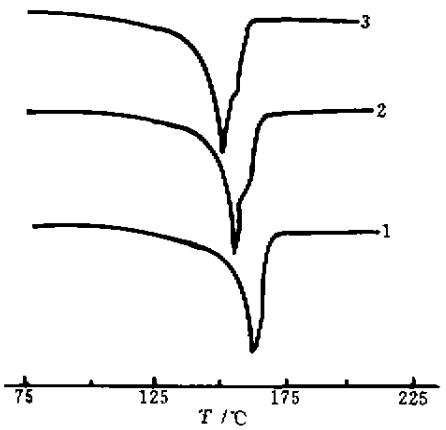

图 7　辐照过的 PP 非织造布的 DSC 曲线

Fig. 7 DSC curves of PP nonwoven cloth irradiated under different doses

3　结语

PP 非织造布在空气中 γ-射线辐照时，氧化引起主链断裂。在辐照剂量低于 9 kGy 时，其力学性能下降不大；而大于 9 kGy 时，其力学性能大幅度下降。PP 纤维的 FTIR 的分析结果表明辐照时产生了过氧化物。WAXD 和 DSC 的分析结果表明低剂量辐照时，导致 PP 纤维中无定形区的分子链结晶和其它晶形向 α-晶形转变，使 PP 晶粒度分布变窄；而较高剂量辐照时，会使其晶格产生较大的缺陷，使 PP 晶粒度分布变宽。但辐照使 PP 纤维的熔点变低。

所以，PP 纤维和非织造布在空气中辐照时，必须在低剂量下进行，才能保证其力学性能满足实际需要。

参　考　文　献

1　高峻，雷景新. 聚合物的电子束辐射改性. 塑料，1992，21(3)：35

2　目恭序，怡谷和夫，土家满明等. 聚丙烯的 γ 辐射效应. 辐射研究与辐射工艺学报，1998，6(2)：17

3　Salovey R，Dammont F R. Irradiation of Polyethylene Oxide and Polypropylene. J Polym Sci：PartA，1963，1：2 155

4　Kaur I，Barsola R. Grafting onto Polypropylene. V Graft Copolymerization of 4-Vinyl Pyridine and Binary Mixture of 4-Vinyl Pyridine with Acrylonitrile by Preirradiation Method. J Appl Polym Sci，1990，41：2 067

5　Gawish S M，Kantouch A，El-Naggar A M，et al. Gamma Preirradiation and Grafting of 2N-Morpholino Ethyl Methacrylate onto Polypropylene Fabric. J Appl Polym Sci，1995，57：45

6　解孝林，童身毅. 固相接枝聚丙烯的晶态结构和热行为. 高分子材料科学与工程，1994，(6)：52

THE EFFECT OF γ-IRRADIATION ON PROPERTIES OF POLYPROPYLENE FIBER AND NONWOVEN

Tan Shaozao，Chen Zhonghao and Shen Jiarui

(*Institute of Paper Making and Environmental Engineering，South China University of Technology*)

Abstract：The effects of γ ray irradiation on properties of polypropylene fiber and nonwoven cloth were studied under air at room temperature. The mechanical properties of polypropylene nonwoven cloth were greatly influenced by irradiation，but the mechanical properties only decreased slightly when the irradiation dose was less than 9kGy. FTIR spectroscopies of irradiated polypropylene fiber showed the formation of peroxidate. The changes of crystal structure of irradiated polypropylene fiber were also analyzed by WAXD and DSC.

Subject Terms：polypropylene fiber；polypropylene nonwoven；radiation；mechanical property；crystal structure