

· 研究简报 ·

γ-射线辐照对尼龙6纤维结构的影响

林伟平 陆 耘 曾汉民

(中山大学材料科学研究所, 广州, 邮政编码: 510275)

关键词 γ-射线辐照、尼龙6纤维、特性粘度、结晶度、熔点、晶区取向

过去的大多数研究表明,高能射线辐照会引起聚乙烯及聚丙烯等烯烃类聚合物分子链交联及降解,而且会导致结晶度下降^[1-3].张利华等人^[4,5]最近的研究表明,对于尼龙1010塑料,仅当辐照剂量高到一定程度后,辐照才会破坏结晶.此外,Stowe等人^[6]曾经研究过近紫外线对尼龙66纤维结构的影响,结果表明,在空气气氛中的近紫外辐照主要导致尼龙66纤维降解,并使纤维结晶度提高.有关高能射线辐照对高度取向的合成纤维结构及性能的影响的研究尚不多见.本工作将讨论γ-射线对于尼龙6纤维结构的影响.

1. 辐照及测试方法

尼龙6纤维在牵氏抽提器中用丙酮抽提8小时,以除去表面油剂,然后在空气气氛中于室温下用Co⁶⁰γ-射线源辐照.辐照过的纤维立即封于盛有干燥硅胶的塑料袋内存放于冰箱中.

以85%的甲酸水溶液为溶剂,用稀释粘度法测特性粘度.以甲苯为轻液,四氯化碳为重液测出纤维的密度,再求出结晶度.在PERKIN-ELMER DSC-1C上进行热分析,气氛为氮气;升温速率为10°C/min.在Rigaku D/max-3A型X-射线衍射仪做WAXD,得衍射角为6°到36°的衍射图谱,然后将径向扫描的2θ固定为20°,测得位向强度分布曲线,根据位向强度分布曲线的半高宽值求晶区取向因数.

2. 辐照对纤维分子量的影响

图1是辐照剂量与纤维特性粘度的关系.从图可见在所用的剂量范围内,随辐照剂量提高,特性粘度下降.此外,在溶解过程中并未发现有凝胶生成.上述事实表明,在空气气氛中及剂量为 5×10^4 到 3×10^7 rad的范围内,γ-射线辐照主要导致尼龙6纤维的氧化降解.

3. 辐照对纤维晶区结构的影响

受辐照前后的尼龙6纤维的WAXD图谱示于图2.从图可见,无论是否经过辐照,纤维均只在20°和23°处分别出现衍射峰,表明辐照并未改变尼龙6纤维原有的α晶型.从衍射峰峰高来看,辐照后的纤维衍射峰峰高随辐照剂量提高而增高,表明纤维中晶区含量随

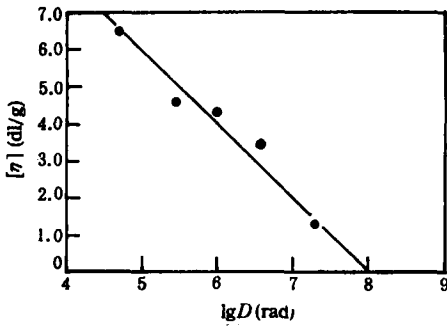


Fig. 1 relationship between irradiation dose and intrinsic viscosity of the irradiated nylon 6 fiber

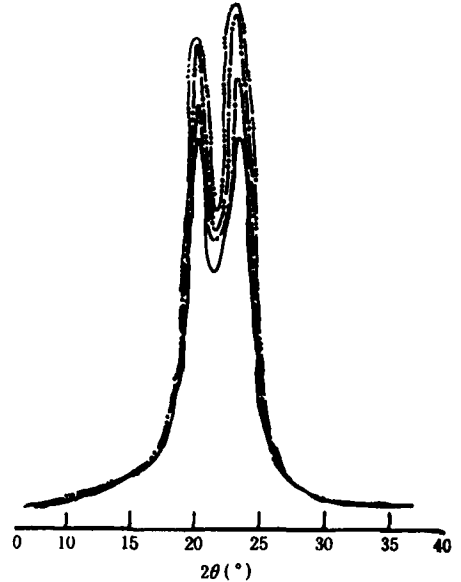


Fig. 2 the WAXD diagrams of the irradiated nylon 6 fibers

— 0 rad; - - - 1.8×10^4 rad;
 - · - · - 1.8×10^7 rad;
 · · · · - 3.0×10^7 rad

辐照剂量提高而提高. 分析纤维晶区取向因数与辐照的关系, 从表 1 所示结果可见, 随辐照剂量提高, 纤维晶区取向因数基本不变, 表明辐照并不改变纤维中晶粒沿纤维轴方向的取向.

纤维密度及熔融热焓数值随辐照剂量的变化也说明了辐照对纤维结晶的影响. 从表 1 所列的尼龙 6 纤维密度值及由此而求得的结晶度可见, 随辐照剂量提高, 纤维的密度及由密度值求得的结晶度提高.

Tab. 1 density, crystallinity and crystalline orientation index of the irradiated nylon 6 filament

Radiation dose (Gy)	0	1.8×10^3	1.8×10^4	1.8×10^5	5.8×10^5
Fiber density (g/cm^3)	1.150	1.152	1.155	1.158	1.175
Crystallinity (%)	45.2	46.6	48.6	50.7	62.3
Crystalline orientation index	0.906	0.898	0.909	0.917	0.908

表 2 是辐照剂量与受辐照尼龙 6 纤维熔融热焓的关系. 从表中数据可见, 随着辐照剂量提高, 尼龙 6 纤维的熔融热焓提高. 综上所述实验结果, 在本工作所选用的辐照剂量范围内, 辐照导致尼龙 6 纤维结晶度提高.

Tab. 2 melting heats of the irradiated nylon 6 fibers

Radiation dose (Gy)	0	5×10^2	1×10^3	5×10^3	4×10^4	8×10^4	3×10^5
Melting heat (J/g)	40.21	43.39	48.11	54.97	69.30	71.02	77.41

4. 辐照过程中尼龙 6 纤维晶区结构的变化过程

图 3 是受辐照的尼龙 6 纤维的 DSC 图谱. 从图可见, 未经辐照的纤维的熔融峰明显地分裂为双峰, 随着剂量提高, 温度较低的峰 (I 峰) 逐渐减弱并向低温方向移动, 整个熔融峰逐渐变宽. 当剂量达到 1.8×10^7 rad 时, 熔融峰明显变宽, 而且整个熔融峰明显移向低温; 当剂量达到 3×10^7 rad 时, 熔融峰进一步移向低温, 有趣的是, 在主吸热峰前还存在一个小的吸热峰, 该峰可能是原先的 I 峰. 显然, 当辐照剂量大于 10^7 rad 时, 受辐照纤维中的晶区中已有缺陷.

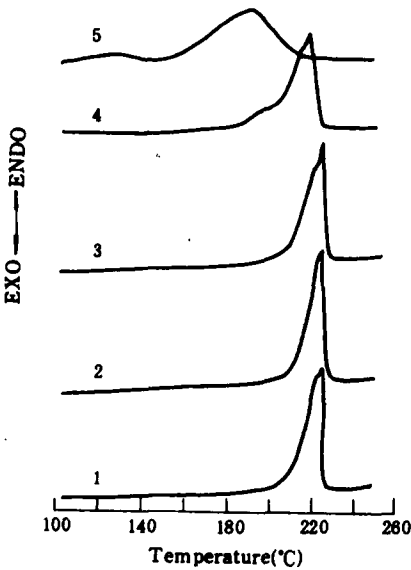


Fig. 3 the DSC curves of the irradiated nylon 6 fibers

- (1) 0 rad; (2) 5.8×10^5 rad;
(3) 2.1×10^6 rad;
(4) 1.8×10^7 rad; (5) 3.0×10^7 rad

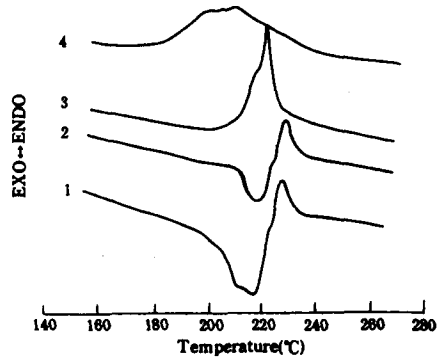


Fig. 4 the DSC curves of the irradiated nylon 6 precipitated powders

- (1) 0 rad; (2) 5.8×10^5 rad;
(3) 5.8×10^6 rad; (4) 5.8×10^7 rad

将尼龙 6 纤维溶解于甲酸中, 配成 10% 的溶液, 然后用水使之沉淀, 所得沉淀物的结晶度很低, 将沉淀物在室温下真空干燥之后立即进行辐照, 随后做 DSC, 从图 4 所示结果可见, 未经辐照的样品在升温过程中先出现一个结晶放热峰, 紧接着出现熔融峰; 经辐照的样品则随着辐照剂量的增大, 结晶峰逐渐减小, 剂量达到 5.8×10^6 rad 时, 结晶峰消失. 显然, 正是由于辐照导致尼龙 6 中无定形区的分子链结晶才使样品在升温过程中在 DSC 图谱上的结晶峰减弱直至消失. 从图 4 还可见, 当剂量为 5.8×10^7 rad 时, 熔融峰明显宽化. 而且峰温降低, 与图 3 所示情形相似. 看来, 在尼龙 6 纤维于空气气氛中受 γ -射线辐照的情形中, 10^7 rad 是晶区完整性开始下降的剂量. 如果再继续提高剂量, 纤维中的晶区将会遭到破坏, 从而使结晶度下降. 张利华等人^[5]在研究尼龙 1010 在氮气气氛中受 γ -射线辐照后结构的变化时也发现类似情形.

综上所述, 尼龙 6 纤维在空气中受 γ -射线辐照时, 在 $5 \times 10^4 - 3 \times 10^7$ rad 的剂量范围内, 辐照使分子链降解, 而且使纤维结晶度提高, 但不影响晶型及晶区取向, 当剂量超过 10^7 rad, 晶区完整性开始下降.

参 考 文 献

- [1] Charlesby, A. , *Atomic Radiation and Polymers*, Pergamon Press Ltd. London, 1960
- [2] Keller, A. , *Development in Crystalline Polymers-1*, Applied Science Publishers, New York, 1982
- [3] Luo, Y. , Wang, G. , Lu, Y. , Chen, N. , Jiang, B. , *Radiat. Phys. Chem.* , 1985, 25, 359
- [4] Feng, J. , Zhang, L. , Chen, D. L. , *Radiat. Phys. Chem.* , 1991, 38, 105
- [5] 张利华、周茂堂、于力、张文德、莫志深、张宏放, 全国高分子学术讨论会论文预印集, 长春, 1992, 512
- [6] Stowe, B. S. , Salvin, V. S. , Fornes, R. E. , *Textile Research Journal*, 1973, 12, 426

EFFECT OF γ -RAY IRRADIATION ON THE STRUCTURE
OF NYLON 6 FIBER

LIN Weiping, LU Yun, ZENG Hanmin

(Materials Science Institute, Zhongshan University, Guangzhou, Post code. 510275)

ABSTRACT

The structure of the nylon 6 fiber irradiated by γ -ray was analyzed. The results show that during the irradiation process the molecular chain is degraded, the crystallinity increases, while the crystalline orientation dose not change.

Key words γ -ray radiation, Nylon 6 fiber, Intrinsic viscosity, Crystallinity, Melting point, Crystalline orientation