

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2021.12.020

口罩用聚丙烯纺粘非织造布的老化性能

张宇皓,韩万里,黄从亮,汪昱,汪大鹏,李思嘉

(嘉兴学院材料与纺织工程学院,浙江嘉兴 314001)

摘要: 为了解口罩用聚丙烯纺粘非织造布的老化性能,在自然老化环境、60℃老化箱环境、pH=8.0的碱性环境和pH=5.0的酸性环境试验条件下,研究了不同老化环境对口罩用聚丙烯纺粘非织造布性能的影响,并将其与未老化处理口罩用聚丙烯纺粘非织造布进行对比。结果表明,口罩用聚丙烯纺粘非织造布在酸性、碱性环境下老化降解严重,其纤维表面出现裂痕,加速老化进程,拉伸性能下降,其中,在碱性环境下处理后,口罩用聚丙烯纺粘非织造布的断裂强力下降15.5%,断裂伸长率下降8.5%;在酸性环境下处理后,断裂强力下降17.5%,断裂伸长率下降28.8%。另外,差示扫描量热分析结果表明,口罩用聚丙烯纺粘非织造布老化后的熔点向低温方向偏移,且熔融范围变宽。傅里叶变换红外光谱分析结果显示,口罩用聚丙烯纺粘非织造布在1550~1800 cm⁻¹区域内出现了不同程度的羰基吸收峰,说明口罩用聚丙烯纺粘非织造布发生不同程度的老化降解。

关键词: 口罩;聚丙烯纺粘非织造布;老化;拉伸性能

中图分类号: TS172 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2021)12-0108-05

Aging Performance of Polypropylene Spunbond Nonwoven Fabrics for Masks

Zhang Yuhao, Han Wanli, Huang Congliang, Wang Yu, Wang Dapeng, Li Sijia

(Materials and Textile Engineering College, Jiaxing University, Jiaxing 314001, China)

Abstract : In order to understand the aging performance of polypropylene spunbond nonwoven for masks, the effects of different aging environments on the polypropylene spunbond nonwoven for masks were investigated by the natural aging environment, 60℃ aging chamber environment, alkaline environment with pH=8.0 and acidic environment with pH=5.0 experimental conditions and they were compared with the unaged polypropylene spunbond nonwoven for masks. The results show that the polypropylene spunbond nonwoven for masks are seriously aged and degraded in acidic and alkaline environment, the cracks appear on surfaces of polypropylene spunbond nonwoven fibers for masks, which accelerates the aging process and reduces the tensile properties, the breaking strength of the polypropylene spunbond nonwoven for mask decreases by 15.5% and the elongation at break decreases by 8.5% in alkaline environment, the breaking strength decreases by 17.5% and the elongation at break decreases by 28.8% in acidic environment. In addition, the results of differential scanning calorimetry show that after aging, the melting points of polypropylene spunbonded nonwovens for masks shifts to low temperature, and the melting ranges become wider. The results of Fourier transform infrared spectroscopy show that there are the different degrees of carbonyl absorption peaks in the region of 1550–1800 cm⁻¹, indicating that polypropylene spunbonded nonwovens for masks has different degrees of aging and degradation.

Keywords : mask ; polypropylene spunbond nonwoven ; aging ; tensile property

自从新型冠状病毒感染的肺炎疫情出现之后,口罩因为可以有效防止病毒入侵,成为人们外出的必备品,但是使用过的口罩如果不能正确处置,就会造成二次污染。随意丢弃在自然环境中的口罩需要

几百年才能被降解,这将会对人类生存环境带来长期的影响和危害^[1-3]。为解决废旧口罩带来的隐患,需要对口罩核心材料中的聚丙烯非织造材料老化性能进行研究。

基金项目: 浙江省自然科学基金项目 (LY22E060005), 国家级大学生创新训练项目 (202010354007)

通信作者: 韩万里, 副教授, 博士, 主要研究方向为非织造材料成型与制备

收稿日期: 2021-09-23

引用格式: 张宇皓, 韩万里, 黄从亮, 等. 口罩用聚丙烯纺粘非织造布的老化性能 [J]. 工程塑料应用, 2021, 49(12) : 108–112.

Zhang Yuhao, Han Wanli, Huang Congliang, et al. Aging performance of polypropylene spunbond nonwoven fabrics for masks[J]. Engineering Plastics Application, 2021, 49(12) : 108–112.

聚丙烯高分子材料具有优异的力学性能及加工性能,目前是非织造布加工中应用最为广泛的高分子聚合物材料之一。口罩的核心材料为聚丙烯非织造布,包括聚丙烯纺粘非织造布和聚丙烯熔喷非织造布。由于等规聚丙烯分子链易受光、热而氧化降解等缺陷,因此聚丙烯材料的老化引起了很多研究者的兴趣^[4-7]。倪玲贵等^[8]利用紫外光和室内温差对聚丙烯注塑样品进行老化试验研究,指出老化过程中温差越大,聚丙烯分子链的断裂速度越快,在313 nm紫外光下的老化程度最大。邓天彩等^[9]通过改变管道的承压压力和介质温度的方法,对无规共聚聚丙烯承压管道进行研究,发现管材在较高温度的使用环境下,其力学性能、热稳定性均下降较快,寿命大幅降低。王俊等^[10]通过不同自然暴露试验方法研究了聚丙烯塑料的老化情况,发现自然环境下光和热是引起聚丙烯塑料老化降解的主要因素,其中光的作用对聚丙烯老化的影响更明显。但以上老化试验的研究对象主要是聚丙烯注塑和挤出成型产品,而针对聚丙烯非织造材料的老化试验研究较少。聚丙烯非织造材料中的纤维具有较高的比表面积,在光、氧的联合作用下,其老化过程与注塑、挤出成型产品的降解会存在较大的差异,因此聚丙烯非织造布老化性能的测试与评价仍需要进一步研究。笔者以口罩用聚丙烯纺粘非织造布为原材料,设计了自然老化环境、老化箱老化环境、酸溶液和碱溶液环境四种不同老化试验条件,运用扫描电子显微镜(SEM)、差示扫描量热(DSC)仪、傅里叶变换红外光谱(FTIR)仪等现代化分析手段,研究了不同老化条件下的口罩用聚丙烯纺粘非织造布的性能变化,探讨了口罩用聚丙烯纺粘非织造布的老化机理,为废弃口罩材料的处理提供一定的思路。

1 实验部分

1.1 主要原材料

一次性使用医用口罩:聚丙烯纺粘非织造布,30 g/m²,安徽雷胜医疗用品科技有限公司;

NaHCO₃:分析纯,山东凯龙化工科技发展有限公司;

冰乙酸:分析纯,江苏康神医药保健品有限公司。

1.2 主要仪器与设备

拉伸强力测试仪:YG026H型,武汉国量仪器有限公司;

FTIR仪:VERTEX 70型,德国布鲁克(北京)

有限公司;

DSC仪:Q20型,美国TA仪器公司;

SEM:S-4800型,日本日立公司;

老化试验箱:HQ-401A型,上海圣科仪器设备有限公司。

1.3 样品处理与试验设计

将口罩用聚丙烯非织造布样品150个分成5组,每组30个,其中1[#]样品为样品对照组,2[#],3[#],4[#],5[#]样品为试验组。2[#]样品在自然环境条件下进行暴露老化试验,3[#]样品在温度为60℃、相对湿度为70%条件下的老化试验箱中进行老化试验,4[#]样品浸渍在pH=8.0的碱性溶液中进行老化试验,其碱性溶液由去离子水和NaHCO₃配制而成,5[#]样品浸渍在pH=5.0的酸性溶液中进行老化试验,其酸性溶液由去离子水和冰乙酸配制而成。在试验过程中,取不同老化环境下的口罩用聚丙烯纺粘非织造布进行外观形貌和FTIR分析并进行力学性能及热力学测试。

1.4 性能测试

外观形貌测试:用SEM观察不同老化环境下的样品纺粘非织造布的表面形态。观察的样品面积为1 cm²,在观察前对样品表面进行喷金处理。

力学性能测试:样品试样规格为250 mm×50 mm,试样夹持距离为200 mm,拉伸速度为100 mm/min。

热力学分析:测试温度范围为30~230℃,升温速度为20℃/min。

FTIR分析:扫描范围为500~4000 cm⁻¹,分辨率为4 cm⁻¹。

2 结果与讨论

2.1 口罩用聚丙烯纺粘非织造布老化前后的外观形貌的SEM分析

口罩用聚丙烯纺粘非织造布老化前后的外观形貌的SEM照片如图1所示。

从图1可以看出,未老化处理的1[#]对照样品的聚丙烯纺粘非织造布的纤维表面清晰光滑,纤维表面上看不到破损、凹陷等现象,纤维之间随机交错,非织造布纤网成型良好。而2[#]样品、3[#]样品、4[#]样品和5[#]样品的聚丙烯纺粘非织造布纤维都出现了不同程度的破损,表面产生了不同程度的凹陷老化现象。表明聚丙烯纺粘非织造布在自然条件、老化箱、酸性溶液和碱性溶液环境下的老化程度不同,表现为纤维的破损程度也不同。2[#]样品纤维表面上的

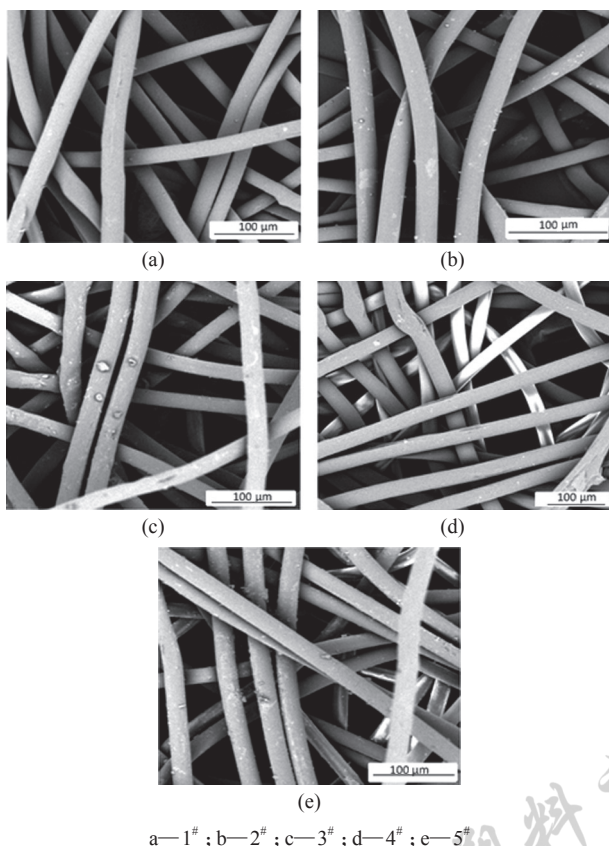


图1 口罩用聚丙烯纺粘非织造布老化前后的外观形貌的SEM照片
破损点和老化斑点较少。3[#]样品中的纤维表面出现的破损点和斑点较为密集,说明老化箱环境条件下的聚丙烯纺粘非织造布比在自然环境条件下的聚丙烯纺粘非织造布老化速度快,在较短的时间内老化程度高。而处于碱性溶液、酸性溶液环境下的4[#]样品和5[#]样品中的聚丙烯纺粘非织造布中的纤维老化程度最为严重,其聚丙烯纺粘非织造布中都可以看到纤维表面裂痕,且有较大的老化斑块产生,这说明聚丙烯纺粘非织造布在酸性溶液和碱性溶液环境下会加速老化。

2.2 口罩用聚丙烯纺粘非织造布力学性能分析

口罩用聚丙烯纺粘非织造布老化前后的力学性能如图2所示。

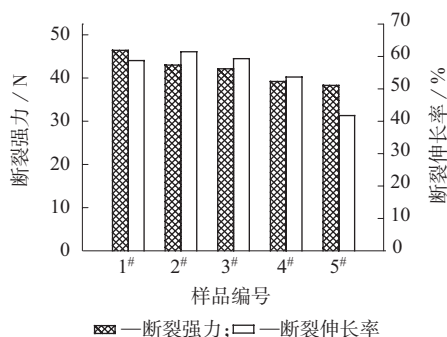


图2 口罩用聚丙烯纺粘非织造布老化前后的力学性能

由图2可知,1[#]对照样品的断裂强力为46.4 N,断裂伸长率为58.7%,说明未经过老化处理的纺粘非织造布具有良好的力学性能。而2[#]样品、3[#]样品、4[#]样品和5[#]样品经过老化处理后,其断裂强力和断裂伸长率都出现了明显的变化。2[#]样品的断裂强力为43.0 N,断裂伸长率为61.5%。与1[#]样品相比,其断裂强力下降了7.3%,断裂伸长率增加了4.8%,说明在自然老化环境下,聚丙烯纺粘非织造布的力学性能变差。这是由于聚丙烯纺粘非织造布的自然老化主要是由大气中的氧和阳光中的紫外线共同作用引起的,自然老化降低了聚丙烯纺粘非织造布中单纤维强力,但并没有改变材料的整体结构,因此聚丙烯纺粘非织造布的力学性能下降,但下降程度较小。3[#]样品的断裂强力为42.1 N,断裂伸长率为59.3%,与1[#]样品对比,其断裂强力下降了9.3%,断裂伸长率增加了1.0%,其老化结果与2[#]样品相似。聚丙烯纺粘非织造布在碱性溶液和酸性溶液老化处理后,其力学性能出现了不同程度的变化。4[#]样品在碱性溶液老化处理后,其断裂强力为39.2 N,断裂伸长率为53.7%,断裂强力下降了15.5%,断裂伸长率下降了8.5%;5[#]样品在酸性溶液老化处理后,其断裂强力为38.3 N,断裂伸长率为41.8%,断裂强力下降了17.5%,断裂伸长率下降了28.8%。这是因为聚丙烯纺粘非织造布纤维较细,当浸入到酸性或碱性溶液中时,周围水分子对聚丙烯纤维有一定的渗透能力,尤其是在酸性条件下,氢离子的渗透能力更强,氢离子会渗透到材料体系内部并积累起来。另外,酸性溶液或碱性溶液都会造成聚丙烯纺粘非织造布体系内的添加剂及其它可溶性物质发生溶解、抽出或迁移,聚丙烯大分子链间的相互作用力降低,导致聚丙烯的断裂强力和断裂伸长率下降。

2.3 口罩用聚丙烯纺粘非织造布 DSC 分析

聚丙烯高分子材料是一种半结晶性聚合物,大分子规则的链结构使其具有较高的结晶倾向,结晶性能是决定其加工应用性能的关键因素^[11]。口罩用聚丙烯纺粘非织造布老化前后的熔融曲线如图3所示。

从图3可看出,未经过老化处理的1[#]样品的熔点为167.17℃,所有老化处理后的样品熔点均向低温方向偏移,且每个样品的峰宽均增大。其中2[#]样品、3[#]样品、4[#]样品和5[#]样品的熔点分别为162.45、165.21、163.75℃和162.76℃。聚丙烯熔点温度和吸

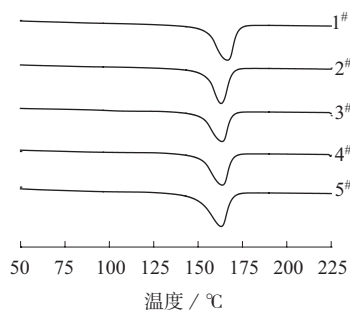


图3 口罩用聚丙烯纺粘非织造布老化前后的熔融曲线

热峰宽度可反映出纤维受热过程中熔融的难易程度,这与聚丙烯纤维的分子量大小和分布有关。在老化环境下,聚丙烯发生老化降解,导致分子链段断裂,大分子链长变短,分子量变小,分子量分布变大,从而使样品的熔点降低,熔融范围变宽。

有研究指出^[12-13],聚丙烯老化降解主要发生在大分子链之间的无定形区,但也有部分发生于晶区的无序区域,如晶区中的大分子链之间的折叠部分。由于老化降解的原因,导致晶区中的晶片表面无序程度增加,从而造成其表面自由能的增加。

Hoffman, Weeks 公式^[14-15]见式(1):

$$T_m = T_m^0 \left(1 - \frac{2\sigma_e}{l\Delta H} \right) \quad (1)$$

式中: T_m , T_m^0 ——厚度分别为 1 和 ∞ 时的结晶熔点;

ΔH ——单位体积的熔融热;

σ_e ——表面自由能。

从式(1)可以看出,聚丙烯纺粘非织造布的熔点随着表面自由能的增加而下降。另外,在聚丙烯纤维大分子链的无定形区中,老化降解导致聚合物大分子链发生断裂的同时,也使部分大分子链之间的缠结点被破坏,从而导致聚合物会在低温再结晶,因而经老化处理后的样品熔点会向低温方向偏移。老化后的聚丙烯纺粘非织造布的结晶可在较低温度下由规整较差的降解分子链段完成,从而带来较多的结晶缺陷,最终可使聚丙烯纺粘非织造布的熔融范围变宽。

2.4 口罩用聚丙烯纺粘非织造布 FTIR 分析

口罩用聚丙烯纺粘非织造布老化处理前后的 FTIR 谱图如图 4 所示。

聚丙烯材料在老化过程中发生降解的主要产物为羰基化合物,因此羰基的含量可以作为聚丙烯老化降解程度的重要依据^[16-18]。从图 4 可知,口罩用聚丙烯纺粘非织造布老化后在 $1550 \sim 1800 \text{ cm}^{-1}$ 区域内出现了不同程度的羰基吸收峰,即聚丙烯纺粘非织造布老化后出现了羰基化合物,说明聚丙烯

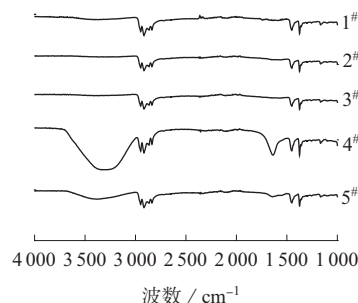


图4 口罩用聚丙烯纺粘非织造布的 FTIR 谱图

纺粘非织造布发生不同程度的老化降解。羰基吸收峰的大小与聚丙烯纺粘非织造布纤维表面有密切联系,聚丙烯纺粘非织造布为熔融纺丝形成的实心纤维材料,因此光照穿透深度有限且酸性或碱性物质向样品内部的扩散受限。在老化过程中,光照、酸性或碱性溶液浸入材料过程中,首先需要从材料的表面开始。由于在自然环境和老化箱环境中,光照对实心纤维材料的穿透深度有限,2# 样品和 3# 样品老化程度低,羰基吸收峰不明显。而 4# 样品和 5# 样品的纤维材料表面裂纹较多,酸性、碱性物质可通过裂纹向纤维内部扩散,加速了其老化作用,因此 4# 样品、5# 样品的老化程度高,羰基吸收峰明显。

3 结论

(1) 在自然老化环境、60℃老化箱环境、pH=8.0 的碱性环境和 pH=5.0 的酸性环境下老化处理后,口罩用聚丙烯纺粘非织造布老化程度不同,其中在酸性、碱性老化环境下老化最为严重。

(2) 在自然老化环境、60℃老化箱环境、pH=8.0 的碱性环境和 pH=5.0 的酸性环境下,口罩用聚丙烯纺粘非织造布的力学性能下降,其中,聚丙烯纺粘非织造布在酸性、碱性环境下老化降解严重,力学性能下降最大,在碱性环境下处理后材料的断裂强力下降 15.5%,断裂伸长率下降 8.5%;在酸性环境下处理后材料的断裂强力下降 17.5%,断裂伸长下降 28.8%。

(3) 在自然老化环境、60℃老化箱环境、pH=8.0 的碱性环境和 pH=5.0 的酸性环境下,口罩用聚丙烯纺粘非织造布的表面形貌会出现缺陷,表面缺陷会加速老化进程,同时老化后聚丙烯纺粘非织造布的熔点会向低温偏移,熔融范围变宽,老化后会在 $1800 \sim 1550 \text{ cm}^{-1}$ 区域内出现羰基吸收峰。

参考文献

- [1] 部一帆. 聚丙烯口罩的组成及对环境的影响[J]. 价值工程, 2021, 40(11):191-192.
- Gao Yifan. Composition of polypropylene masks and its impact on

- environment[J]. Value Engineering, 2021, 40(11):191-192.
- [2] 陶永亮,陈曦,向科军. 聚丙烯材料在医用口罩中的应用[J]. 橡塑技术与装备, 2020, 46(8):33-36.
- Tao Yongliang, Chen Xi, Xiang Kejun. Application of polypropylene material in medical mask[J]. Rubber/Plastics Technology and Equipment, 2020, 46(8):33-36.
- [3] 严馨,赵建. 医用口罩原材料聚丙烯的生物降解研究进展[J]. 微生物前沿, 2021, 10(2):91-97.
- Yan Xin, Zhao Jian. Research Progress on the biodegradation of polypropylene, the material for medical masks[J]. Advances in Microbiology, 2021, 10(2):91-97.
- [4] 何明宇,董晗,靳小平,等. 聚丙烯防老化的研究进展[J]. 塑料工业, 2021, 49(2):1-6.
- He Mingyu, Dong Han, Jin Xiaoping, et al. Research progress of polypropylene anti-aging[J]. China Plastics Industry, 2021, 49(2):1-6.
- [5] 位华瑞,王超,左文静,等. 聚丙烯纺黏针刺土工布的力学和耐光氧老化性能[J]. 产业用纺织品, 2021, 39(3):39-44.
- Wei Huarui, Wang Chao, Zuo Wenjing, et al. The mechanical properties and photo-oxidation resistance of polypropylene spunbonded needle-punched geotextiles[J]. Technical Textiles, 2021, 39(3):39-44.
- [6] 黄立辉,宋方方,胡全超. 多手段研究分析聚丙烯的热氧老化机理[J]. 中国建筑防水, 2021(2):1-4.
- Huang Lihui, Song Fangfang, Hu Quanchao. Multiple means research and analysis of the thermo-oxidative aging mechanism of polypropylene[J]. China Building Waterproofing, 2021(2):1-4.
- [7] 周丽娟,张秀芹,赵莹,等. 聚丙烯/抗老化剂复合体系的 γ -射线辐照降解研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2010, 30(10):2671-2675.
- Zhou Lijuan, Zhang Xiuqin, Zhao Ying, et al. Investigation on Degradation of polypropylene / stabilizers composites irradiated by gamma rays[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2010, 30(10):2671-2675.
- [8] 倪玲贵,买买提江·依米提,热依扎·别坎,等. 不同老化方法对聚丙烯老化程度的影响[J]. 塑料工业, 2017, 45(1):93-96, 142.
- Ni Lingui, Yimit Mamatjan, Beken Riza, et al. Effect of different aging methods on aging degree of polypropylene[J]. China Plastics Industry, 2017, 45(1):93-96, 142.
- [9] 邓天彩,区卓琨,蒙炬宏,等. 无规共聚聚丙烯压力管道承压状态下的热氧老化规律研究[J]. 合成材料老化与应用, 2021, 50(1):21-22, 28.
- Deng Tiancai, Ou Zhuokun, Meng Juhong, et al. Study on thermal oxidative aging of random copolymerization polypropylene pressure pipe under pressure[J]. Synthetic Materials Aging and Application, 2021, 50(1):21-22, 28.
- [10] 王俊,揭敢新. 不同自然暴露方法对聚丙烯老化的影响[J]. 装备环境工程, 2005, 2(1):55-58.
- Wang Jun, Jie Ganxin. Effect of different natural exposure tests on PP weathering[J]. Equipment Environmental Engineering, 2005, 2(1):55-58.
- [11] 焦旗,田广华,杨坚,等. 聚丙烯结晶性能研究[J]. 工程塑料应用, 2015, 43(7):109-113.
- Jiao Qi, Tian Guanghua, Yang Jian, et al. Study on crystallization properties of polypropylene[J]. Engineering Plastics Application, 2015, 43(7):109-113.
- [12] Rabello M S, White J R. The role of physical structure and morphology in the photodegradation behaviour of polypropylene[J]. Polymer Degradation & Stability, 1997, 56(1):55-73.
- [13] Blinov N N, Popov A A, Rakovski S K, et al. Changes in the melting temperature, polydispersity and crystallinity of the components in a blend of high density polyethylene with polypropylene at deep ozone oxidation[J]. Polymer Science U S S R, 1989, 31(10):2434-2439.
- [14] Zoepfl F J, Marković V, Silverman J. Differential scanning calorimetry studies of irradiated polyethylene.I. Melting temperatures and fusion endotherms[J]. Journal of Polymer Science:Polymer Chemistry Edition, 1984, 22(9):2017-2032.
- [15] Byershtein V A, Sirota A G, Yegorova L M, et al. Changes in the structure of composites based on polyolefins induced by radiation-thermal exposures[J]. Polymer Science U S S R, 1989, 31(8):1763-1771.
- [16] Laihonon S, Gedde U W, Werner P E, et al. Crystal structure and morphology of melt-crystallized poly(propylene-stat-ethylene) fractions[J]. Polymer, 1997, 38(2):371-377.
- [17] Fatou J G. Melting temperature and enthalpy of isotactic polypropylene[J]. European Polymer Journal, 1971, 7(8):1057-1064.
- [18] 陈键,张桂云,黄仕锋,等. 聚丙烯热氧老化机理的研究[J]. 中国塑料, 2015, 29(7):63-66.
- Chen Jian, Zhang Guiyun, Huang Shifeng, et al. Study on aging mechanism of polypropylene[J]. China Plastics, 2015, 29(7):63-66.